

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geologie



Martin Fanta

Datování vývěřů radioaktivních minerálních vod v krkonošsko-jizerském krystaliniku metodou
 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$

Dating of radioactive mineral springs of the Krkonoše-Jizera crystalline by $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ method

Typ závěrečné práce

Diplomová

Vedoucí závěrečné práce: Mgr. Viktor Goliáš Ph.D.

Praha, 2016

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 21. 08. 2016

Podpis

ABSTRAKT

Izotopy ^{238}U , ^{234}U a ^{230}Th , jakožto členy uran-radiové rozpadové řady, v přírodním prostředí se změnami geochemických podmínek frakcionují a je možné je využít pro datování probíhajících či předešlých geochemických dějů v kvartéru.

Na dvou studovaných lokalitách vývěrů radioaktivních minerálních vod v oblasti krkonošsko-jizerského krystalinika, Svatý Vojtěch v Horní Malé Úpě a Bukový pramen v Těsném dole v Janských Lázních, byly odebrány vzorky vod s obsahem uranu a vzorky vodou aktivovaných pevných materiálů. Uran byl v terénních podmínkách koprecipitován s hydroxidy Fe^{III} z 50 l vzorků vod radioaktivních pramenů. V laboratoři byly z precipitátů z vod i z pevných materiálů po chemickém rozkladu separovány uran a thorium pomocí chromatografického extrakčního činidla UTEVA. Všechny tři zájmové izotopy jsou alfa zářiče, proto byly jejich aktivity měřeny alfa-spektrometricky a vyjádřeny v poměrech $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ a $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$. Jako vnitřní standart byl užit $^{232}\text{U}/^{228}\text{Th}$.

Výsledné poměry aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ čtyř naměřených vzorků vod se pohybovaly v rozmezí 1,0747 až 1,423. U dvanácti vzorků pevných fází byly stanoveny poměry $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ v rozmezí 0,861 až 1,129 a poměry $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ v rozmezí 0,006 až 0,0242, resp. 1,0542. Na základě poměrů $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ jsou vzorky s hodnotami 0,006 až 0,0242 aktivované vodami radioaktivních pramenů a vzorky s poměry okolo 1,0542 jsou materiály, ze kterých je naopak uran vymýván (tedy materiály vodu aktivující). Vzorky prokazatelně aktivované radioaktivními vodami byly datovány jako uzavřený izotopický systém metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$. Jejich stáří se pohybuje v rozmezí 650 - 2660 let.

Při použití modelu pro otevřený izotopický systém (uran je do aktivovaného materiálu průběžně doplňován) by stáří vycházelo vyšší. Vypočtené hodnoty tak vyjadřují minimální stáří datovaného materiálu.

SUMMARY

The isotopes ^{238}U , ^{234}U and ^{230}Th , as members of the uranium-radium decay chain, are fractionated in the environment by changes of geochemical conditions, and they can be used for dating of recent or past geochemical processes in the Quaternary.

Samples of water with uranium and of water-activated solids were taken of radioactive mineral water springs at two study sites in the area of Krkonoše-Jizera crystalline complex: Svatý Vojtěch (St. Adalbert) in Horní Malá Úpa, and Bukový Pramen in the Těsný důl valley in Janské Lázně. Uranium was co-precipitated in field conditions with hydroxides of FeIII^+ in 50-liter water samples of the radioactive springs. In the lab, uranium and thorium were separated from water precipitates, as well as from solid samples after their chemical decomposition, using chromatographic extraction agent UTEVA. All the three isotopes of interest emit alpha particles, and so their activities were measured by alpha spectrometry and expressed as $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ratios. As an internal standard, $^{232}\text{U}/^{228}\text{Th}$ was used.

The resulting $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios of four water samples measured ranged from 1.0747 to 1.423. In twelve samples of solid phases activity ratios $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ from 0.861 to 1.129 were determined. The $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ activity ratios form two distinct groups: from 0.006 to 0.0242, and close to 1.0542. The first group represents samples activated by water of radioactive springs. On the other hand, the samples with $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ activity ratios at 1.0542 represent materials from which the uranium is leached by water (i.e. water activating materials). The samples provably activated by radioactive water were dated as closed isotope systems using $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$. Resulting age is in the range 650–2660 years.

Using the model for open isotope system (uranium is continuously replenished into the activated material), the ages would be higher. Thus the calculated values represent the minimum ages of dated materials.

OBSAH:

1. ÚVOD.....	1
2. URAN A URAN-RADIOVÁ ROZPADOVÁ ŘADA.....	1
2.1 Uran a jeho vlastnosti.....	1
2.2 Izotopy přírodního uranu.....	2
2.3 Uran-radiová rozpadová řada.....	2
2.3.1 Sekulární radioaktivní rovnováha mezi dvěma radionuklidy.....	3
2.3.2 Posuvná radioaktivní rovnováha mezi dvěma radionuklidy.....	4
3. MECHANISMY PŮSOBÍCÍ FRAKCIONACI NUKLIDŮ.....	5
3.1 Frakcionace ^{234}U a ^{238}U	6
4. DATOVÁNÍ METODOU $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	7
5. STUDOVANÉ LOKALITY A JEJICH POZICE V RÁMCI ČESKÉHO MASIVU.....	9
5.1 Geologie oblasti.....	9
5.2 Svatý Vojtěch – Horní Malá Úpa.....	10
5.3 Bukový pramen v Těsném Dole – Jánské Lázně.....	13
6. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	14
6.1 Alfa-spektrometrické stanovení aktivit izotopů a poměrů $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ a $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	14
6.1.1 Radioaktivní rozpad nuklidu emitujícího alfa částici.....	14
6.1.2 Princip spektrometrie alfa.....	15
6.1.3 Aparatura.....	15
6.1.4 Stanovení aktivity radionuklidů z naměřených dat alfa spektrometrie.....	16
6.2 Výběr vzorků pro datování metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	16
6.3 Popis analyzovaných vzorků.....	18
6.3.1 Vzorek HMÚ-2.....	18
6.3.2 Vzorky HMÚ6_1 a HMÚ6_2.....	19
6.3.3 Vzorky BP1 – BP9.....	20

6.4 Vzorkování uranu z vod.....	21
6.4.1 Svatý Vojtěch, Horní Malá Úpa.....	21
6.4.2 Bukový pramen, Janské Lázně.....	24
6.5 příprava vzorků pro alfa spektrometrii – destruktivní.....	25
6.5.1 rozklad vzorků pevných fází a separace izotopů uranu a thoria.....	25
6.5.2 rozklad vzorků umělých precipitátů z vod a separace izotopů uranu.....	25
6.5.3 Elektrodepozice na nerezové nosiče.....	26
6.6 Výpočet stáří metodou poměru $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	26
6.6.1 Výpočet stáří metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ pro uzavřený systém.....	26
6.6.2 Datování otevřených systémů metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	27
7. VÝSLEDKY STANOVENÍ POMĚRŮ AKTIVIT RADIONUKLIDŮ A STÁŘÍ VZORKŮ...	28
7.1 Výsledky verifikace metodického postupu.....	28
7.1.1 “Slepý“ vzorek.....	28
7.1.2 Verifikace radioaktivní rovnováhy standardu PU1.....	29
7.2 Výsledky stanovení poměrů aktivit a stáří vzorků pevných fází.....	30
7.3 Výsledky stanovení poměrů aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ vzorků vod.....	33
8. DISKUZE.....	34
9. ZÁVĚR.....	37
10. LITERATURA.....	39

Seznam obrázků

Obr. 1.	Rozpadová řada ^{238}U s uvedenými poločasy a typy rozpadu každého nuklidu.....	3
Obr. 2.	Grafické vyjádření dlouhotrvající rovnováhy.....	4
Obr. 3.	Grafické znázornění přechodné (posuvné) rovnováhy.....	5
Obr. 4.	Znázornění cyklu uranu při frontálním přechodu ze zdrojové horniny do prostředí oxidační zóny.....	7
Obr. 5.	Geologická mapa krkonošského krystalinika.....	10
Obr. 6.	Pozice jednotlivých vývěrů zobrazených v topografické mapě na lokalitě Svatý Vojtěch v Horní Malé Úpě.....	11
Obr. 7.	Geologická mapa sestavená na základě podrobného mapování a geofyzikálních prací....	12
Obr. 8.	Aktivity uranu a radia v souboru vzorků z radioaktivních minerálních pramenů Kralického Sněžníku a krkonoško-jizerského krystalinika.....	17
Obr. 9.	Alfa spektrum vzorku HMÚ6_2 ve stavu mírné radioaktivní nerovnováhy.....	18
Obr. 10.	Detail “uranonosného leukoxenu“ v dutině.....	19
Obr. 11.	Profil sintrovou kupou na Bukovém prameni.....	20
Obr. 12.	Aktivity uranu a radia v nerovnováze na profilu sintrové kupou na Bukovém prameni...	21
Obr. 13.	Reaktor se vzorkem 50 l vody s obsluhou.....	22
Obr. 14.	Filtrování precipitátu hydroxidů Fe s uranem.....	23
Obr. 15.	Spektrum alfa uranová frakce vzorku PU1.....	29
Obr. 16.	Spektrum alfa thoriové frakce vzorku PU1.....	30
Obr. 17.	Spektrum uranové frakce destruktivní alfa-spektrometrie vzorku HMÚ-2.....	31
Obr. 18.	Spektrum thoriové frakce destruktivní alfa-spektrometrie vzorku HMÚ-2.....	31
Obr. 19.	Datovaná stáří vzorků BP3 - BP9 profilu Bukového pramene.....	33
Obr. 20.	Graf závislosti poměru $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ na hmotnostní aktivitě U.....	35

Seznam tabulek

Tab. 1.	Chemická analýza vývěrů HMÚ1 a BP.....	13
Tab. 2.	Seznam a charakteristika pevných vzorků použitých pro izotopická stanovení.....	21
Tab. 3.	Seznam vzorků umělých precipitátů z vod použitých pro izotopická stanovení uranu....	24
Tab. 4.	Hodnoty aktivit v $\text{imp/s} \cdot 10^{-3}$ na jednotlivých energetických oknech nuklidů.....	28
Tab. 5.	Poměry aktivit sledovaných radionuklidů standardu PU1.....	29
Tab. 6.	Výsledky měření izotopických poměrů $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, hmotnostní aktivita U, iniciálního poměru $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ a stáří vzorků pevných fází z pramenů.....	32
Tab. 7.	Poměry aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ vzorků radioaktivních minerálních pramenů.....	33

Seznam použitých zkratk

ADC	analogově-digitální konvertor
AMP GAIN	zesílení
HV+	vysoké napětí
MC-ICP-MS	multikolektorový hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem
ROI	vymezené energetické okno
SCA LLD	dolní diskriminační hladina
SCA ULD	horní diskriminační hladina
TIMS	hmotnostní spektrometrie s termální ionizací

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu diplomové práce Mgr. Viktoru Goliášovi, Ph.D. za trpělivost a velkou pomoc při realizaci této diplomové práce. Dále bych rád poděkoval fyzicky zdatným a ochotným spolupracovníkům Mgr. Lence Hruškové, Mgr. Matěji Němcovi, Mgr. Michalu Hoškovi, Michalu Rollovi a Michalu Vopatovi za pomoc při terénních pracích, Marii Fayadové za laskavou pomoc během práce v laboratoři, doc. Josefu Ježkovi CSc. za pomoc s matematickými úkony, Mgr. Jiřímu Bruthansovi Ph.D. a Mgr. Zdeňce Churáckové Ph.D. za zapůjčení technických pomůcek a darování chemického materiálu, doc. Ing. Mojžíru Němcovi Ph.D. a ing. Ireně Špendlíkové Ph.D. za asistenci při terénních pracích, Mgr. Pavlu Škáchovi Ph.D. za zhotovení fotografií studovaných vzorků a vedení Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů za poskytnutí laboratorních prostor.

Děkuji také mé rodině a přátelům, kteří mě podporovali ve studiu a při vypracování tohoto diplomového projektu.

Projekt byl částečně financován z grantu GA UK 756213.

1. ÚVOD

V důsledku rozdílného charakteru izotopů uranu ^{238}U a ^{234}U , jejichž vzájemná existence je geneticky podmíněna, i přímých dceřiných rozpadových produktů dochází nečástečně se změnou podmínek přírodního prostředí k reorganizaci jejich vzájemných poměrů. Této skutečnosti lze v mnohých odvětvích přírodních věd efektivně využívat. Významnou výpovědní hodnotu mají změny poměrů v hydrogeologii, environmentálních vědách, geochronologii, v případě datování z pohledu geologa relativně mladých produktů chemogenní sedimentace, nebo i při studiu původu aktivovaného materiálu.

Pro specifickou vlastnost zájmových izotopů, již je radioaktivita, se nabízí i vhodný způsob stanovení jejich zastoupení ve studovaném materiálu. Jako velmi vhodnou se jeví radioanalytická metoda alfa spektrometrie. Izotopy uranu ^{238}U a ^{234}U a dceřiného thoria ^{230}Th navíc v uzavřeném systému vykazují po dostatečně dlouhé době stav tzv. radioaktivní rovnováhy. Proti tomu dochází snadno se změnou určitých geochemických podmínek za přispění fluid k nastolení radioaktivní nerovnováhy. Tudíž je vhodné vyjadřovat zastoupení těchto izotopů porovnáváním jejich aktivity, na rozdíl od hmotnostního zastoupení, které se může lišit v řádech 10^5 až 10^6 .

Cílem této práce je pak studium poměrů aktivit izotopů ^{238}U , ^{234}U a ^{230}Th a jejich analytické stanovení ve vodách pramenů radioaktivních minerálních vod a materiálech interagujících s těmito vodami, a dále jejich využití pro datování doby aktivace těchto materiálů na dvou studovaných lokalitách.

2. URAN A URAN-RADIOVÁ ROZPADOVÁ ŘADA

2.1 Uran a jeho vlastnosti

Uran patří do skupiny aktinoidů a zároveň je s protonovým číslem 92 nejtěžším přirozeně se vyskytujícím prvkem. Elektronegativita a pozice v periodické tabulce prvků jej předurčuje k vlastnostem silného litofilního prvku. Jako inkompatibilní prvek snadno vstupuje do tavenin, kdy je následně vázán převážně do kyselých korových hornin, jako jsou granity a ryolity. Tyto horniny pak dále vystupují jako hlavní zdroje uranu pro další korové procesy, včetně supergenních (Osmond a kol. 1983). Prvek samotný je tvořen směsí tří přírodních izotopů ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U . Obvykle se vyskytuje ve vlastních minerálech výhradně oxidického charakteru v podobě oxidů, hydroxidů, karbonátů, fosfátů, sulfátů, vanadičnanů, arseničnanů, molybdeničnanů a silikátů a vykazuje afinitu s organickými sloučeninami (Durrance 1986). Nejvýznamnějšími minerály jsou uraninit, coffinit, branerit, v supergenních zónách pak autunit, gumit, ningyot, uranofan, zeunerit a další. V ostatních případech se s uranem setkáváme ve větším množství jako izomorfní příměsí v akcesorických minerálech zirkonu, apatitu, titanitu, xenotimu a monazitu (Burns, Finch 1999). Průměrná koncentrace uranu v kontinentální kůře je $1,7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Wedepohl 1995).

V minerálních fázích a jejich krystalochemických strukturách převládá iontová vazba, vyskytuje se ale i kovová s kovalentní. Uran může teoreticky existovat ve čtyřech mocenstvích, $\text{U}^{\text{III}+}$, $\text{U}^{\text{IV}+}$, $\text{U}^{\text{V}+}$ a $\text{U}^{\text{VI}+}$,

v přírodních materiálech je ale přítomen pouze jako čtyřmocný nebo šestimocný v podobě uranylové formy UO_2^{II+} . Takto může tvořit karbonátové komplexy schopné vstupu do roztoků potenciálně migrujících v přírodním prostředí (Shotyk 1988). U^{V+} při přechodu z U^{IV+} na U^{VI+} je velmi nestálý a rychle podléhá oxidaci, existence tohoto valenčního stavu je možná jen vzácně v prostředí se stálým redox potenciálem. Naopak v silném oxidačním prostředí, jakým jsou hypergenní zóny, je U^{VI+} stabilní formou a obvykle tvoří sekundární minerály, jako jsou například tzv. uranové slídy a další (Durrance 1986).

2.2 Izotopy přírodního uranu

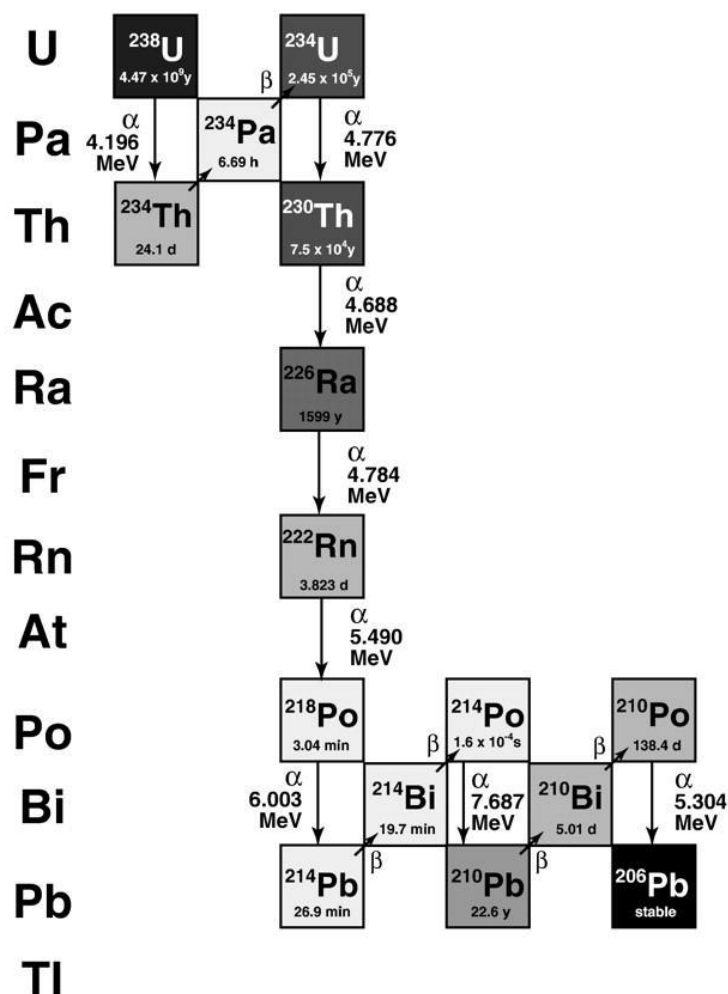
Uran se tedy v přírodě vyskytuje jako směs třech izotopů. Mateřské primordiální izotopy uran-radiové rozpadové řady ^{238}U a uran-aktiniové rozpadové řady ^{235}U jsou zastoupeny s podílem 99,276 %, resp. 0,718 %. Přítomnost obou počátečních nuklidů na Zemi v současnosti je podmíněna dostatečně dlouhými poločasy rozpadu. Uranu ^{238}U náleží poločas $4,47 \cdot 10^9$ let, do dnešní doby se jej tedy dochovalo zhruba poloviční množství z původního stavu při vzniku Země. Izotopu uranu ^{235}U s poločasem rozpadu $7,04 \cdot 10^8$ let se pak zastoupení snížilo ještě výrazněji. Dalším přírodním členem, již jako dceřiným produktem rozpadu v uran-radiové řadě, je ^{234}U s 0,0055 % podílem a poločasem rozpadu $2,45 \cdot 10^5$ let (Wedepohl 1995). Hypotetickým předchůdcem ^{232}Th a tedy výchozím mateřským prvkem thoriové rozpadové řady může být izotop ^{236}U , kterého se z důvodu relativně krátkého poločasu rozpadu $2,342 \cdot 10^7$ let od počátku vzniku vesmíru, resp. vzniku terestrických planet Sluneční soustavy, do současné doby nedochovalo detekovatelné množství.

Všechny tři přírodní izotopy uranu jsou, oproti některým umělým produkováným jadernými reaktory, alfa zářiči (Wahl 2003).

2.3 Uran-radiová rozpadová řada

Uran-radiová rozpadová řada (obr. 1), počínající izotopem uranu ^{238}U , náleží bezesporu mezi nejvýznamnější skupiny geneticky závislých radionuklidů na Zemi. Izotopy z této patnáctičlenné skupiny povětšinou zaujímají pozici ve fázích pevného skupenství. Pouze radon ^{222}Rn jako prvek náležící do osmé skupiny periodické tabulky prvků se nepodílí na tvorbě žádných sloučenin a jako inertní plyn může migrovat póry nebo po puklinách uvnitř i vně horninové prostředí, případně při styku s podzemními vodami může vstupovat do aquiferu a dále migrovat v závislosti na konkrétních hydrogeologických podmínkách prostředí. Následně se přeměňuje s poločasem rozpadu 3,823 dne na polonium ^{218}Po . Proces geneticky vázaných radioaktivních rozpadů končí již stabilním olovem ^{206}Pb (Durrance 1986).

Dceřiným izotopem je také uran ^{234}U . Ten se tvoří z mateřského ^{238}U beta rozpadem přes krátkodobé radionuklidy thoria ^{234}Th s poločasem rozpadu 24,1 dne a protaktinia ^{234}Pa s poločasem 6,7 h. Tyto dva izotopy jsou z pohledu geologa pozorovatele prakticky ihned v radioaktivní rovnováze. Uran ^{234}U se rozpadá na další významný alfa zářič thorium ^{230}Th .

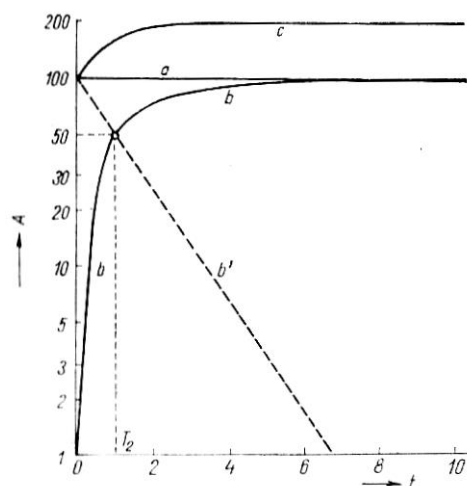


Obr. 1. Rozpadová řada ^{238}U s uvedenými poločasů a typy rozpadu každého nuklidu (Bourdon a kol. 2003)

2.3.1 Sekulární radioaktivní rovnováha mezi dvěma radionuklidy

Mezi dvěma geneticky závislými radionuklidy uvažujeme stav radioaktivní rovnováhy tehdy, kdy v daném čase dochází k přeměně stejného množství mateřských a dceřiných radionuklidů. Aktivita a počet atomů radioaktivního meziproductu se nemění, neboť je jeho množství vyrovnáváno přírůstkem z rozpadu mateřského a zároveň vlastním úbytkem. Rychlost produkce a rozpadu radionuklidu tedy zůstává v rovnosti.

Hovoříme-li o vztahu ^{238}U a ^{234}U , uvažujeme o tzv. sekulární radioaktivní rovnováze – dlouhotrvající. Graficky je tento jev znázorněn na obr. 2. Tato situace nastává v případě, kdy je poločas rozpadu mateřského nuklidu neúměrně delší oproti dceřinému a zároveň je v geologickém čase téměř nevycerpátným zdrojem, jinak by došlo jen k ustavení rovnováhy aktivit dočasně. K vyrovnání aktivit nuklidů dochází tehdy, když uplyne alespoň desetinásobek poločasu rozpadu dceřiného radionuklidu.



Obr. 2. Grafické vyjádření dlouhotrvající rovnováhy: a. kvazi-stacionární aktivita mateřského radionuklidu; b. průběh narůstající aktivity dceřiného radionuklidu; b'. průběh aktivity nově izolovaného dceřiného radionuklidu; c. úhrnná aktivita (Majer 1981).

V uvedeném vztahu, který vyjadřuje průběh nárůstu počtu jedinců dceřiného izotopu rozpadem mateřského, rozpadovou konstantu mateřského radionuklidu neuvažujeme, neboť je zanedbatelná:

$$N_2 = N_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2} (1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad (1)$$

Počet částic dceřiného nuklidu je vyjádřen N_2 , počáteční počet atomů mateřského nuklidu je vyjádřen N_1 . (Majer V., 1981). Pro aktivitu nuklidu A_i platí vztah $A_i = \lambda_i N_i$.

2.3.2 Posuvná radioaktivní rovnováha mezi dvěma radionuklidy

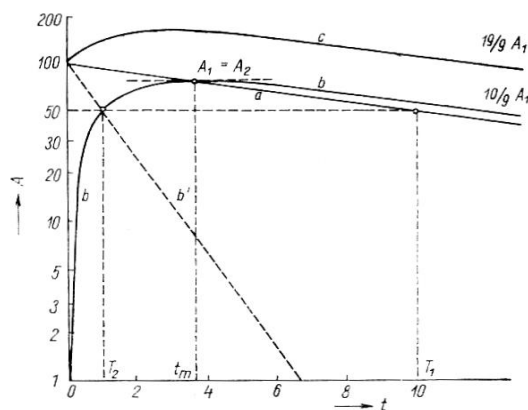
Poločas rozpadu mateřského radionuklidu je stále delší proti dceřinému, hodnotu rozpadové konstanty λ_1 již ale oproti λ_2 zanedbat nelze. Nelze již také zanedbávat snížení počtu atomů mateřského radionuklidu vzhledem k pozorovacímu času. Rovnice pro stanovení množství N_2 resp. aktivity je

$$N_2 = N_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad (2)$$

a po dostatečně dlouhém pozorovacím čase se vztah upraví:

$$N_2 = N_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (3)$$

Dostatečně dlouhá doba je za těchto podmínek závislá nejen na poločasu rozpadu dceřiného radionuklidu, ale i mateřského. Obecně se v praxi stanovuje jako $t_p > 10T_1T_2 / (T_1 - T_2)$. Uplynutím této doby dochází k nastolení rovnováhy ve smyslu statického poměru počtu atomů a aktivit obou radionuklidů, pokles aktivity a množství atomů odpovídá poločasu T_1 . Dceřiný radionuklid „přejímá“ poločas rozpadu svého mateřského. Tento stav, neměnný v čase, se označuje jako přechodná (posuvná) radioaktivní rovnováha.



Obr. 3. Grafické znázornění přechodné (posuvné) rovnováhy: a – aktivita mateřského radionuklidu, b – nárůst aktivity dceřiného radionuklidu v nově vyčištěné mateřské frakci, b' – průběh aktivity nově izolovaného dceřiného nuklidu, c – úhrnná aktivita v původně čisté mateřské frakci, $T_1 = 1$, $T_2 = 10$ (Majer 1981)

V porovnání se sekulární trvalou rovnováhou je v tomto případě poměr aktivit větší (vyšší než 1) ve prospěch dceřiného radionuklidu, jehož rozpad „zaostává“ za rozpadem mateřského nuklidu. V prezentovaném případě, kde je poměr $T_1/T_2 = 10/1$ a poměr aktivit $A_2/A_1 = 10/9$.

3. MECHANISMY ZPŮSOBUJÍCÍ FRAKCIONACI NUKLIDŮ

Faktorů působících diferenciaci izotopů nebo prvků je celá řada. Ať už se jedná o změnu skupenství jako je tomu v případě radonu ^{222}Rn , kdy dochází k přeměně radia ^{226}Ra v pevném skupenství na plyný radon, který následně jako inertní plyn migruje po puklinách a pórech nebo případně vstupuje do podzemních vod nebo jiným faktorem mohou být rozličné elektrochemické a termodynamické vlastnosti izotopů nebo prvků, kdy na ně působí selektivně rozmanitá fluida za daných Eh potenciálů a pH prostředí (Richards, Dorale 2003).

Poměry novotvořených složek se pak mohou víceméně lišit od počátečních. Ve jmenovaných případech je dosahováno nejvyšších rozdělovacích koeficientů při nižších teplotách těchto reakčních dějů (Richards, Dorale 2003).

Jak již bylo zmíněno, uran vykazuje v prostředí dva oxidační stavy, čtyřmocný a šestimocný. Zatímco sloučeniny s U^{IV} jsou rozpustné v zanedbatelné míře, ty s U^{VI} jsou rozpustné velmi dobře. O mobilitě uranu rozhoduje tedy hlavně redoxní potenciál daného prostředí. Za oxidačních podmínek bude uran mobilní, redukční podmínky způsobí spíše jeho kumulaci. Ve zvětrávacích zónách je uran snadno mobilizovatelný. Při nízkém pH převažuje kationt UO_2^{2+} vázaný nejčastěji do karbonátových komplexů (Brenneka a kol. 2010).

Dceřiný produkt uranu thorium ^{230}Th existuje typicky v čtyřmocném a pětímocném oxidačním stavu. Je považován za jeden z nejvíce reaktivních radionuklidů v přírodních vodách. Z tohoto důvodu je rozpuštěný okamžitě účinně zachycen na koloidních částicích. Thorium vykazuje afinitu k povrchu částic ve sladkých i slaných vodách (Andersson a kol. 2003). Podléhá snadno hydrolyze a bývá adsorbován na detritické částice organického i anorganického původu, hydroxidy Fe a jílové minerály.

Odkud je dostupný transportu ve vápenatých roztocích nebo huminových kyselinách. Vody utvářející karbonátové sedimenty (např. speleothémy) obsahují thorium jen v nevýznamném množství. Oproti tomu kalné vody bývají typicky bohatší Th (Richards, Dorale 2003). Koncentrace izotopů uranu z roztoků sedimentovaných akumulací obvykle odpovídají jeho koncentraci v roztoku. Uran se sráží spolu s CaCO_3 při snížení koncentrace CO_2 a nově vzniklý sedimentární materiál je v tomto okamžiku oprostěn od dceřiných rozpadových produktů. Jedná se o typickou ukázkou chemické frakcionace ve vodním prostředí. Od tohoto momentu se systém $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ navrácí do stavu radioaktivní rovnováhy. (Richards, Dorale 2003).

Pokud systém není ovlivněn vnějšími vlivy a nedochází k další migraci, platí pro poměr aktivit vztah:

$$\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}} \right)_A = 1 - e^{-\lambda_{230}t} \quad (4)$$

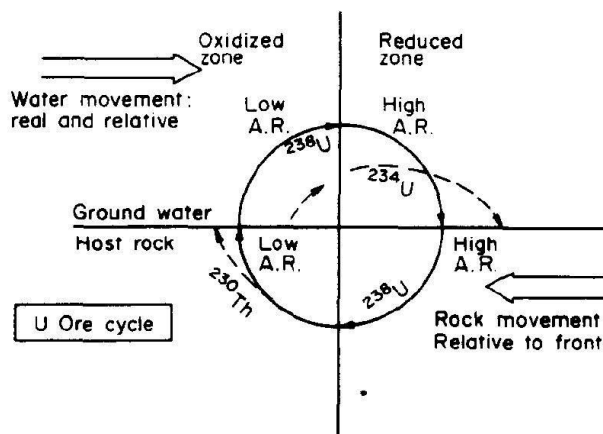
Pro frakcionaci mezi samotnými izotopy uranu však ale tyto procesy prosté precipitace nebo sorpce na povrchy minerálních fází, případně vzniku komplexů s organickými látkami, nehrají příliš velkou roli. Frakcionace zde vůbec neprobíhá nebo jen naprosto omezeně. Tím klíčovým dějem působícím frakcionaci ^{238}U a ^{234}U je tzv. alfa odraz (alfa recoil) ještě ve fázi v pevném krystalickém skupenství, které je vystaveno dalším geochemickým procesům (Osmond a kol. 1983).

3.1 Frakcionace ^{234}U a ^{238}U

Schopnost interakce izotopů uranu s loužicími fluidy závisí především na jejich oxidačním stavu, kdy šestimocný proti čtyřmocnému ochotněji vstupuje do loužicího roztoku. Sklony ke zvýšení oxidačního stavu jednotlivých izotopů jsou ale výrazně podobné, vyšší nukleonové číslo na elektrochemické vlastnosti nemá příliš velký vliv. Klíčovým faktorem, který nastoluje nerovnováhu aktivit mezi těmito závislými radionuklidy, je již zmíněný alfa odraz (alfa recoil). Dceřiný izotop uranu ^{234}U je dezintegrován zpětným rázem a energií rozpadu předchozího radionuklidu protaktinia ^{234}Pa . Mimo fyzického posunu odraženého nově vzniknuvšího atomu přibližně o 20 nm vyvolává alfa odraz fyzikálně-chemické změny nuklidu, zároveň poškozuje krystalickou mříž hostitelské minerální fáze. Takto je následně nuklidu přednostně usnadněn vstup do roztoku. Nově vzniknuvší uran ^{234}U ztrácí elektrony ve valenční slupce elektronového obalu a stabilizuje se v podobě snadněji loužitelného šestimocného kationtu uranu (Chabaux a kol. 2003).

Tento děj byl pozorován na studovaném vzorku zirkonu, kdy z krystalové mříže došlo k vyražení uranu ^{234}U z právě rozpadnuvšího ^{234}Pa , vzápětí byl prokázán úbytek uranu ^{234}U ve vylouženém reziduu (Kigoshi 1971).

Účinným redukujícím činidlem může být H_2S , případně $\text{Fe}^{\text{II}+}$ nebo typicky pro uran snížení CO_2 v unášecím fluidu a následná koprecipitace s CaCO_3 a jinými karbonáty (Osmond a kol. 1983).



Obr. 4. Znáznornění cyklu uranu při frontálním přechodu ze zdrojové horniny do prostředí oxidační zóny (levá část ilustrace). V pravé části dochází k opětovné precipitaci U^{IV+} (A.R. značí změnu poměru aktivit $^{234}U/^{238}U$) (Osmond a kol. 1983).

Transpozice ^{234}U neovlivňuje pouze poměr aktivit $^{234}U/^{238}U$ ve vodách nabohacených omýváním zdrojového materiálu, ale i produktech precipitace z roztoků působících při genezi sedimentárních hornin, zvětrávacích profilů, produktech supergenních procesů v oblasti primárních mineralizací uranu nebo i svým úbytkem ve vyloužených zdrojových reziduálních materiálech (Chabaux a kol. 2003).

Alfa odraz může působit podobně i na ostatní přítomné členy uran-radiové řady jako jsou Th, Ra nebo Rn. V prostředích zvětrávacích zón uran mnohdy nabývá šestimocného oxidačního stavu nezávisle na typu izotopu. Zrna a krystaly zvětrávajících hornin jsou obnažena a vystavena výraznému vlivu agresivně působících klimatických jevů, jejichž následkem dojde k oxidaci obou izotopů uranu. Potenciálně mobilní radionuklidy tak mohou snáze vstupovat do loužicích roztoků a nemusí vůbec frakcionovat (Porcelli, Swarzenski 2003) V důsledku těchto pochodů se poměr aktivit blíží obvykle 1.

4. DATOVÁNÍ METODOU $^{230}Th/^{234}U$, $^{234}U/^{238}U$

Již zmíněná charakteristická vlastnost uranu migrovat v hydrosféře jako UO_2^{II+} , $UO_2(CO_3)_2^{II-}$, $UO_2(CO_3)_3^{IV-}$, UO_2CO_3 , jej předurčuje ke vstupu do produktů chemogenní nebo biogenní sedimentace $CaCO_3$, např. do travertinů, sekundárních krasových útvarů tzv. speleotémů, jezerních sedimentů. Významně se ale může přítomnost uranu projevit při budování schránek a koster některými organismy, jako jsou korály, foraminifery nebo i někteří zástupci kmene molusca (Henderson, O'nions 1995).

Uzavřením systému, tj. ukončením precipitace, případně izolováním od okolního prostředí proti potenciálně interagujícím fluidům dochází k vyrovnávání poměru $^{234}U/^{238}U$ a zároveň produkci do té doby nepřítomného thorcia ^{230}Th .

Radiometrickým stanovením stáří celoplošně rozšířených výše jmenovaných útvarů a jevů po Zemi lze obdržet přínosné informace o změnách klimatu v nedávné geologické minulosti nebo informace o geologických procesech a událostech, které v kvartéru postihly danou oblast.

Velmi vhodnými útvary pro datování se jeví jeskynní sintry, speleotémy, vznikající jako sekundární produkty krasověním vápenců nebo dolomitů z krasových podzemních vod vlivem teplotně tlakových změn a následného úniku CO₂. Intenzita alterace karbonátových hornin a syčení fluid unášejících společně s louhovaným vápníkem také uran určuje rychlost růstu těchto sintrů (Richards, Dorale 2003).

Je-li splněna podmínka zanedbatelné změny poměru $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ideálně po celou dobu od sedimentace studovaného útvaru do současnosti, platí pro tento čas (t), následující vztah:

$$\delta^{234}\text{U}(t) = \delta^{234}\text{U}(0)e^{-\lambda_{234}t} \quad (5)$$

$$\delta^{234}\text{U} = 1000 \times \frac{\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_m}{\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_{eq} - 1} \quad (6)$$

kde $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_m$ vyjadřuje analyzovaný poměr nuklidů a $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{eq}$ je jejich poměr odpovídající stavu radioaktivní rovnováhy (Richards, Dorale 2003).

Různí autoři využívali metody $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ke stanovení stáří materiálů rozličného původu. Tak kupříkladu Galloway a Liritzis (1982) touto metodou datovali jeskynní travertiny. Zmiňují určitá úskalí metody, jakým může být přítomnost klastického materiálu, který může zvyšovat koncentraci ^{230}Th . Indikátorem přítomnosti potenciálně kontaminujícího alochtonního klastického materiálu v rozloženém vzorku, který po rozkladu kalcitu obsahuje nerozpuštěné reziduum, může být přítomnost izotopů radioaktivní rozpadové řady ^{232}Th . Aktivitu jednotlivých izotopů měřili na alfa spektrometrickém analyzátoru. Vzorky pro ověření účinnosti extrakce ještě před chemickou separací uranu a thoria doplnili vnitřním standardem $^{232}\text{U}/^{282}\text{Th}$ o známém poměru aktivit $^{228}\text{Th}/^{230}\text{U}$. Korekci prováděli porovnáním $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ze vzorků rozpuštěného kalcitu a siliciklastického materiálu, který byl dodatečně rozkládán roztokem HF a HClO₄. Z výsledků vyplynulo, že datování thoria ^{230}Th z klastického materiálu může významně ovlivňovat koncentraci ^{230}Th vznikajícího v precipitátu. Metodu aplikovali na vzorky travertinů z jeskyně Petralona na severu Řecka.

Určení poměru $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ je tedy podstatné pro indikaci míry kontaminace thoria z terigenního (klastického) materiálu. Bischoff a Juliá (1991) uvádějí datování stáří vzorků s poměry aktivit $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} > 17$ jako spolehlivé, zatímco poměry menší než 10 představují naopak velké zatížení kontaminací terigenním materiálem.

Zajímavou aplikací metody datování travertinů je interpretace strukturních vztahů a implikace neotektonického vývoje anatolského bloku v oblasti Kirsehir v Turecku (Eikenberg a kol. 2009). K sedimentaci travertinů docházelo v puklinových systémech dané jednotky, recentně již ke srážení travertinů na strukturách nedochází. Jimi stanovená stáří dosahují až pozdního pleistocénu. Určením stáří jednotlivých přírůstkových zón výplně bylo např. interpretováno rozšiřování puklin na dvou lokalitách rychlostí 0,303–0,386 mm/rok a 0,136–0,187 mm/rok.

Jindy bylo užito metody k datování fosilních mořských korálů (Hoffman, Scholz 2008). Ti využili metody k interpretování paleoklimatických změn a fluktuací mořské hladiny. Diskutují zde možnosti otevřeného systému U/Th. Postdepoziční diagenese může jednotlivé poměry $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ovlivňovat. Zvláště zmiňují loužení uranu, v jehož důsledku dochází ke zvyšování $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ a tedy k chybnému zvyšování stáří studovaného materiálu. Navrnutí modelů zohledňujících tento fakt shledávají jako velmi obtížné. Jimi studované vzorky přesto nevykazovaly známky otevřeného systému U/Th.

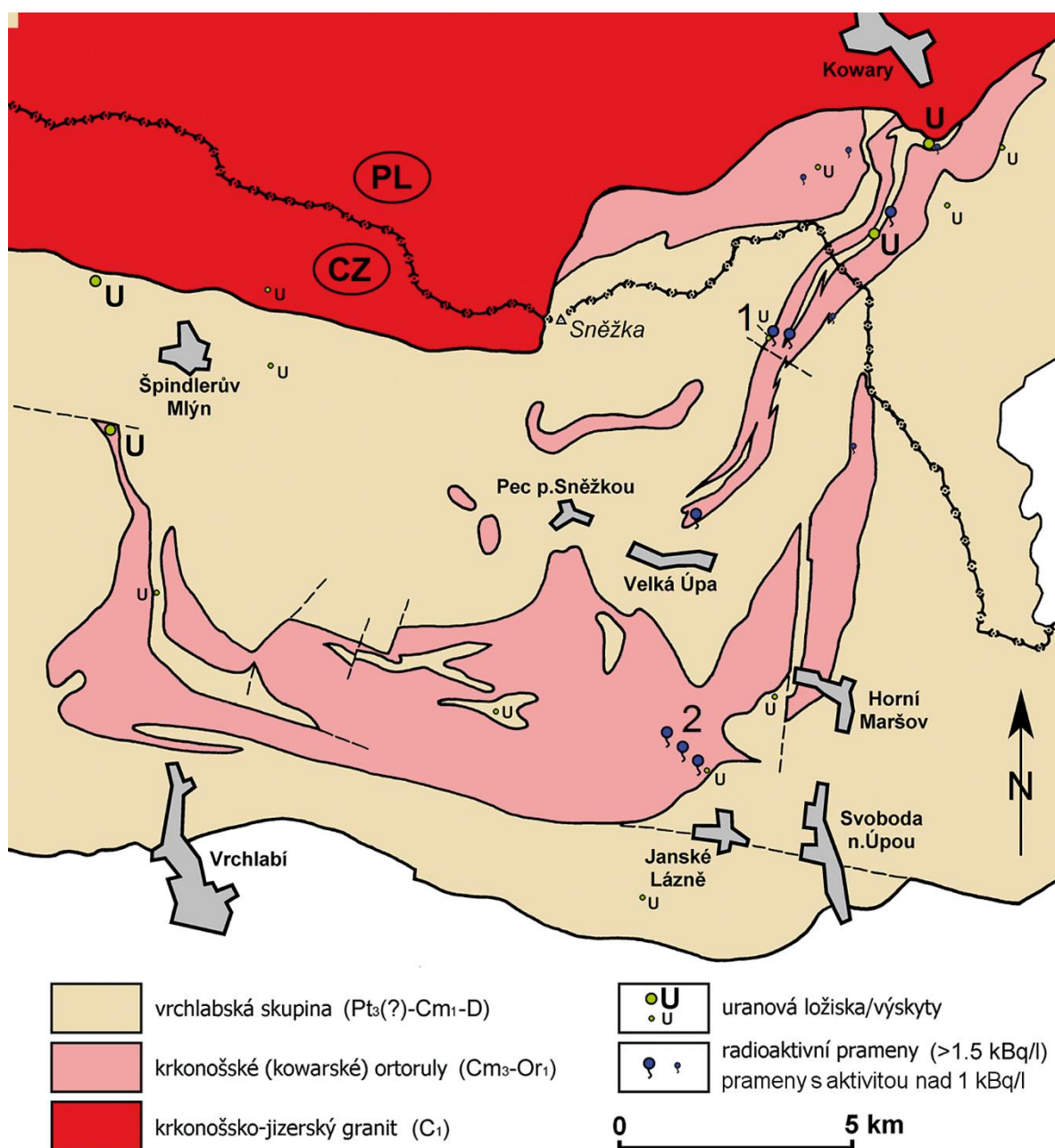
5. STUDOVANÉ LOKALITY A JEJICH POZICE V RÁMCI ČESKÉHO MASIVU

5.1 Geologie oblasti

Obě zájmové lokality s vývěry radonem a v některých případech i uranem bohatých vod se nacházejí v horninách krkonošského krystalinika, v rámci Českého masivu se jedná o jednotku náležící oblasti lugika (západosudetské pásmo), v němž lze na našem území dále vydělit jednotky jizerského krystalinika, krkonoško-jizerského plutonu, lužického plutonu, orlicko-sněžnického krystalinika (Chlupáč a kol. 2002).

Rozhraní jmenovaných jednotek jsou tektonická, nejrozličnějšího charakteru, od poklesových zlomů a horizontálních posunů po násunové zlomy a násunové střížné zóny. Dnešní erozní úroveň tu odkrývá různé části a úrovně orogénu, od neoproterozoického až kambro-ordovického základu až po kambrické až spodnokarbonské mořské i terestrické pánevní výplně, od anchimetamorfovaných nebo zcela nemetamorfovaných hornin po ruly a migmatity s šupinami a budinami granulitu, eklogitu a peridotitu, např. blok Sovích hor nebo orlicko-sněžnický blok (Cháb a kol. 2008).

Krkonošské krystalinikum, které obklopuje jádro krkonošského plutonu, je převážně tvořeno muskovit-chloritickými svory Vrchlabské skupiny s vložkami erlánů, kvarcitů, zelených břidlic. Další významnou součástí jednotky jsou tzv. kowarské (krkonošské) ortoruly. Jsou obecně silně břidličnaté, kde hlavními minerály jsou křemen, draselný živec, muskovit a biotit. Stáří intruze protolitu těchto ortorul je kambro-ordovické, 502-515 Ma datovaných na zirkonu (Hegner a kol. 2001). V krkonošském krystaliniku je těleso ortorul tvořeno komplikovanou megavrásou, umístěnou v komplexu pestrých metasedimentů vrchlabské skupiny. Během variského cyklu, kdy došlo k deformaci a hydrotermálním alteracím ortorul, poskytly ortoruly uran ke zformování několika malých ložisek (Kowary – Podgorze, Labská, Medvědin), řady menších uranových výskytů a desítek radiometrických anomálií, které byly nalezeny uranovým průzkumem v 50. a 60. letech. Podle gama-spektrometrických měření se obsah uranu v ortorulách pohybuje v rozmezí 2,8–11,6 ppm, ve výjimečných případech je zde však zastoupen i více jak 100 ppm. Lokální zvýšené akumulace uranu můžou za příznivých hydrogeologických podmínek způsobit aktivaci podzemní vody a přispívat výnosem radioaktivních prvků z hornin i v současnosti (Goliáš a kol. 2010).



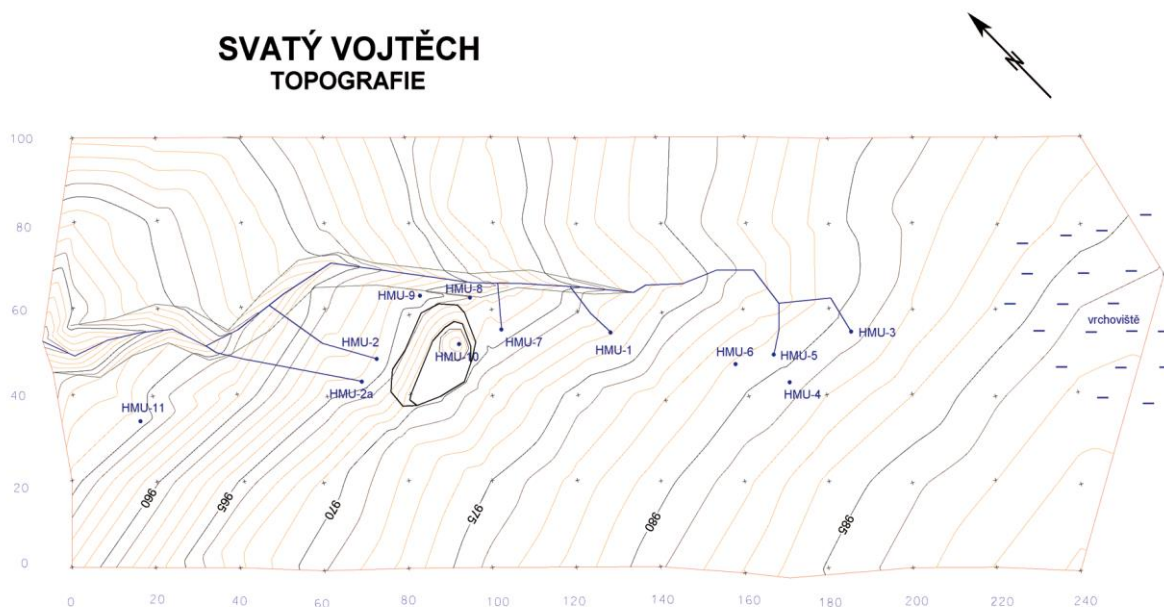
Obr. 5. Geologická mapa krkonošského krystalinika s vyznačenými pozicemi ortorulového tělesa, výskytů uranových mineralizací a radioaktivních pramenů. Pozice studovaných lokalit: 1. Sv. Vojtěch, 2. Prameny v Těsném dole (Goliáš a kol. 2010)

5.2 Svatý Vojtěch – Horní Malá Úpa

Lokalita prameniště Svatý Vojtěch v Horní Malé Úpě byla studována při objevení radiohydrochemickým vzorkováním krkonošskou průzkumnou skupinou Jáchymovské doly v roce 1951. Dle morfologických projevů bylo odkopáno 8 rýh zasahujících do samotných vývěrů vod. Byla prokázána souvislost existence pramenů a mocné tektonické zóny směru 340° a úklonu 85° na severovýchod. Hlubším průzkumem struktury bylo zastiženo uranové zrudnění dosahující hloubky 6 m. Z raženého průzkumného důlního díla bylo vydobyto 15,9 kg uranu, při průměrné kovnatosti rudy

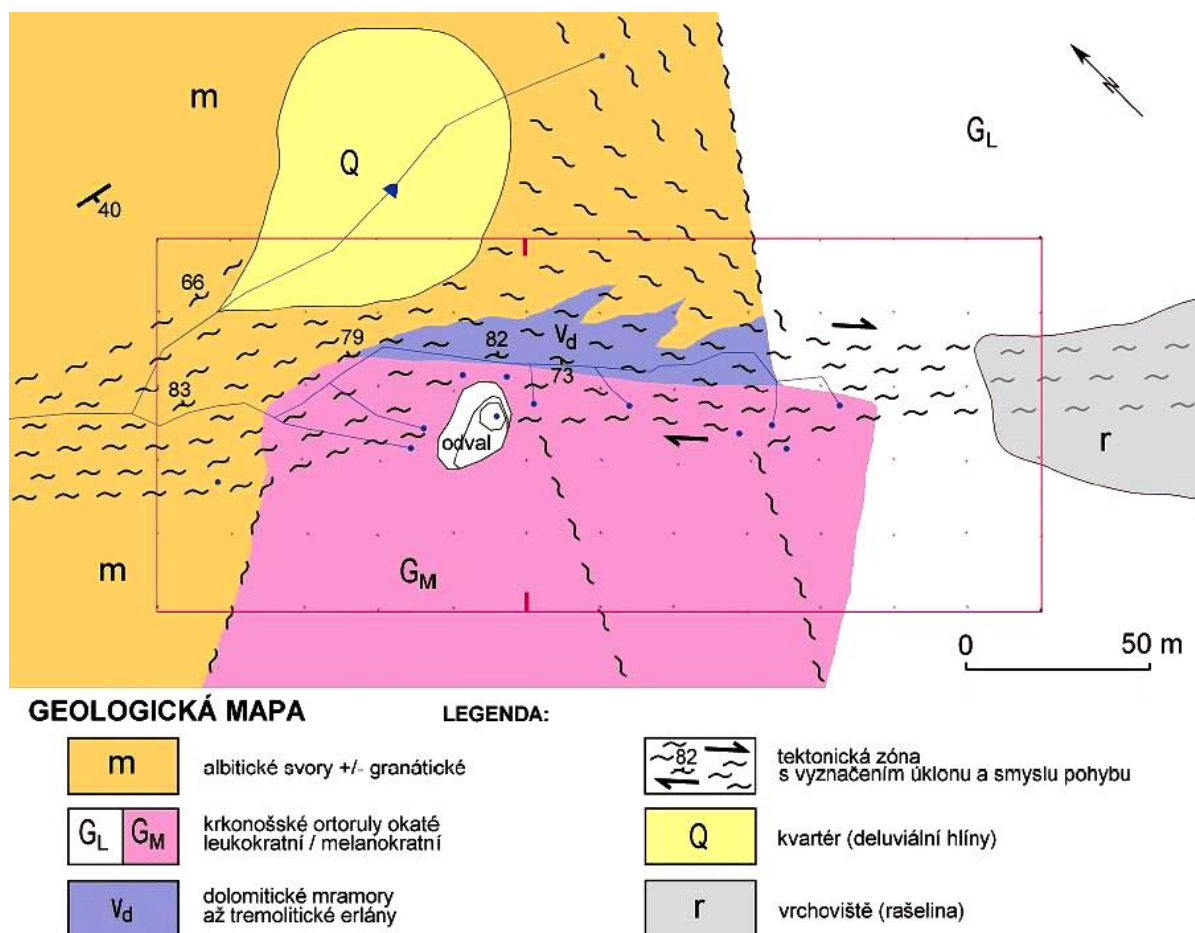
0,15 % U. Lokalita je nyní uváděna v databázi radiometrických anomálií pod č. 26/ M-33-44-D (Markov a kol. 1953) a klasifikována jako “rudní výskyt“ (Goliáš a kol. 2010).

Od roku 2009 je realizován detailní průzkum vedený doktorem Goliášem v česko-polské spolupráci s pracovníky Politechniky ve Wroclawi. Na lokalitě byla provedena série mapovacích, geodetických zaměřovacích a geofyzikálních prací. Průzkum byl významně zaměřen na jednotlivé vývěry, kdy bylo nalezeno 11 dílčích vývěrů různého charakteru značených HMÚ-1 až HMÚ-11 (Obr. 6). Výškový rozdíl mezi nejvýše lokalizovaném HMÚ-3 a nejnižší HMÚ-11 je 26 m. Na lokalitě se dají rozlišit vývěry dvou typů: primární a sekundární. Sekundární vznikají vývěrem infiltrované vody z výše položených primárních. Aktivita radonu ve vodě sekundárních vývěrů se snižuje, neboť dosažením povrchu plyn radon částečně vytéká. Vývěry nejvíce sledovaných pramenů HMÚ-1 a HMÚ-7 dosahují nejvyšších aktivit při nízkých průtocích, kdy je zanedbatelný vliv ředících povrchových vod. Naopak nejvyšších aktivit za vysokých stavů dosahuje voda v průzkumné šachtici. Tento jev je způsoben nejpravděpodobněji specifickými hydrogeologickými podmínkami v blízkosti zdroje aktivace (Goliáš a kol. 2010).



Obr. 6. Pozice jednotlivých vývěrů zobrazených v topografické mapě na lokalitě Svatý Vojtěch v Horní Malé Úpě (Goliáš a kol. 2010)

Podrobným mapováním a zpracováním dat z geofyzikálního měření byla vyhotovena geologická mapa oblasti prameniště (Obr. 7). Zájmové území odvodňuje potok, jenž se zařezává hluboko do skalního podloží a hlubokou roklí obnažuje podloží i v místech s mocnějšími kvartérními usazeninami až do 4 m, kde je patrná zmiňovaná tektonická zóna probíhající příčně ke směru protažení ortorulového pruhu. Obnaženy korytem potoka jsou též kontakty ortoruly s horninami parasérie.



Obr. 7. Geologická mapa sestavená na základě podrobného mapování a geofyzikálních prací (Goliáš a kol. 2010).

Prokázána byla orientace tektonických zón ve směrech 305° až 378° s úklony od 59° do 89° k severovýchodu, v kratším úseku HMÚ-1 a HMÚ-7 je změněn smysl zapadání 71° až 83° k jihozápadu vrtulovitým průhybem poruchy. Na základě tektonických indikátorů lze uvažovat o 120 m subhorizontálním posunu protilehlých ker na uvedené dislokaci. Vývěry radioaktivních pramenů se vyskytují v úseku průchodu tektonické zóny melanokratickými (biotitickými) ortorulami. Ty pozvolně přecházejí do obvyklejší variety muskovitické leukokratické ortoruly (Goliáš a kol. 2010).

Ve významné části území se vyskytují melanokratické ortoruly v tektonickém kontaktu s malou krou dolomitických krystalických vápenců, kde převládá v hornině dolomit s příměsí kalcitu, křemene, enstatitu a hořečnatého chloritu. Toto těleso je pravděpodobně částečně zkrasovatělé, část protékající vody se ztrácí. Na kontaktu s ortorulou se dolomitický mramor mění na tremolitický erlán, složený z tremolitu, hořečnatého chloritu a masku, místy alterován na plastickou illit-chloritickou směs. Tato nepropustná zóna plní pravděpodobně funkci hydrogeologické bariéry.

Ve spodní části potoka na zájmovém území přecházejí ortoruly do albitických svorů, na kontaktu hrubozrnného až plodového typu a dokládají původní dosah kontaktního dvoru protolitu ortorul magmatického původu. Na haldě v blízkosti šachtice je deponovaná jemnozrnná až masivní, plástevná

leukokratní ortorula označována jako leptynit pocházející nejspíše z deformovaného okraje tělesa ortorul.

K aktivaci vod pramenů dochází v zónách uranové mineralice drcených melanokratních ortorul. V nich byly jako zdroje uranu identifikovány amorfní fáze nestechiometrického charakteru složené z hydratovaných oxidů Fe-Ti-U, tzv. uranonosného leukoxenu vyskytující se ve společenství s flogopitem, reliktu draselného živce, hematitem a chloritem (Goliáš a kol. 2010).

Tab. 1. Chemická analýza vývěrů HMÚ1 - Sv. Vojtěch, Horní Malá Úpa (Goliáš a kol. 2010) a BP – Bukový pramen, Janské Lázně (Goliáš 2007)

vývěr		HMÚ1	BP			HMÚ1	BP
kationty				kationty			
Na ⁺	mg/l	1,78	2,2	Th	ug/l	<0,01	<0,01
K ⁺	mg/l	0,72	1,1	U	ug/l	16,64	9,09
Ca ²⁺	mg/l	11,2	6				
Mg ²⁺	mg/l	2,83	1,2	anionty			
Fe ²⁺	mg/l	<0,005	<0,04	NO ₂ ⁻	mg/l	NA	<0,01
Mn ²⁺	mg/l	<0,005	0,04	NO ₃ ⁻	mg/l	1,86	1,4
NH ₄ ⁺	mg/l	NA	<0,03	Cl ⁻	mg/l	1,23	0,8
Si	ug/l	5300	NA	SO ₄ ²⁻	mg/l	13,6	10,4
Al	ug/l	<50	426	HCO ₃ ⁻	mg/l	48,8	13,4
Ti	ug/l	<5	1	PO ₄ ³⁻	mg/l	<0,02	<0,01
V	ug/l	NA	0,1	F ⁻	mg/l	0,065	0,28
Cr	ug/l	NA	0,13				
Co	ug/l	NA	0,26	Celková min.	mg/l	87,2	37
Ni	ug/l	NA	0,72				
Cu	ug/l	<10	1,17	CO ₂ volný	mg/l	NA	4,4
Zn	ug/l	<5	27,7	²²² Rn průměr	Bq/l	3330	4592
As	ug/l	NA	10,8	²²⁶ Ra	Bq/l	0,09	NA
Sr	ug/l	35	7,9				
Ag	ug/l	NA	0,035				
Cd	ug/l	NA	0,28	teplota	°C	6,8	6,3
Ba	ug/l	28	8,32	pH		6,6	5,4
Pb	ug/l	0,22	0,48	Eh	mV	NA	261
Bi	ug/l	NA	<0,005	vodivost	uS/cm	85	44

5.3 Bukový pramen v Těsném Dole – Janské Lázně

V rámci vyhledávacího průzkumu radioaktivních pramenů v okolí Janských Lázní v srpnu 2005 objevila výzkumná skupina vedená doktorem Goliášem při patě strmého svahu Těsného dolu několik pramenů vykazujících zvýšenou aktivitu radonu. Dva z nich dokonce překračují limitní aktivitu 1500 Bq/l pro minerální vody podle zákona č. 164/2001 Sb, tzv. “Lázeňského zákona”. Všechny vyvěrají z ortorulového tělesa a napájí Černoohorský potok. Nejaktivnějším pramenem je pramen Bukový s polohou WGS-84: 50°38,891' N/15°46,183' E o aktivitě radonu pohybující se v podchyceném vývěru mezi 4459 a 4725 Bq/l a průtoku 0,185 l/s. Proti ostatním zdejšími pramenům vykazuje i vyšší koncentraci uranu

9,09 ug/l, druhou nejvyšší 3,67 ug/l pak pramen Betty. Chemická analýza s dalšími parametry vody Bukového pramene je uvedena v tabulce Tab. 1. (Goliáš 2007).

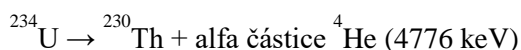
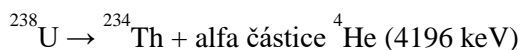
6. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 Alfa spektrometrické stanovení aktivit izotopů a poměrů $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ a $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$

Kvalitní stanovení aktivit ^{234}U , ^{238}U a ^{230}Th hraje zásadní roli při dalším zpracování a využití naměřených dat např. pro radiometrické datování, kdy páru $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ lze užít k datování materiálů dosahujících stáří až $2 \cdot 10^6$ let (Richards, Dorale 2003). Nabízejí se metody založené na dvou různých principech. Tím prvním mohou být různě modifikované hmotnostní spektrometrické metody, ať už se jedná o hmotnostní spektrometrii s termální ionizací (TIMS) a další, fungující na principu rozlišení izotopů s rozdílným poměrem atomové hmotnosti a náboje. Druhým pak může být princip efektního analyzování rozdílných energií emitovaných alfa částic jedinečných pro každý radionuklid jako alfa zářič. Metodou využívající tohoto principu je tzv. alfa spektrometrie. Tato výrazně levnější metoda jak po stránce instrumentální náročnosti, tak i provozně, proti hmotnostní spektrometrii je sěžejní ve vypracování této DP. V plánu bylo i ověření stanovení izotopických poměrů uranu ve vodách na hmotnostním spektrometru MC-ICP-MS NEPTUNE+, z důvodu časové tísně nebylo realizováno.

6.1.1 Radioaktivní rozpad nuklidu emitujícího alfa částici

Během tohoto děje emituje rozpadající se jádro kladně nabitou částici α podobající se strukturou jádru Helia, obsahuje dva protony a dva neutrony. V případě zájmových nuklidů probíhá děj následujícím způsobem:



V případě silného odpuzování protonů v jádrech dochází u přirozených a také umělých radionuklidů těžkých prvků k přeměně α . Spojením dvou protonů a dvou neutronů v jádře v částici α nastává tzv. kvazistacionární stav, kdy částice α v důsledku uvolněné vazebné energie vykazuje kladnou energii vyšší (Jarka 2007). Rychlost alfa částic odpovídá maximálně 10 % rychlosti světla. Průchodnost alfa záření hmotou je vzhledem k velikosti heliových jader silně omezena. Průchod alfa částic vzdušným prostředím je možný na první jednotky cm, v minerálních fázích nebo horninách jde jen o setiny mm. Alfa částice proti částicím jiných druhů radioaktivního záření mají velmi silnou ionizační schopnost, při průletu dráhy 1 cm vzduchem jedné takové částice vytvoří kolem 10 000 iontových párů (Zimák a kol. 2003).

6.1.2 Princip spektrometrie alfa

Spektrometrie alfa je jednou z mnoha radioanalytických detekčních metod, jejíž princip spočívá v analýze specifických energií emisí alfa částic každého radionuklidu (alfa zářiče). Změřením dochází k přesnému určení izotopu v analyzovaném materiálu a jeho aktivity. Detektor se vzorkem jsou obvykle umístěny velmi blízko proti sobě ve vakuované komoře. Ve vakuu dochází významně k eliminaci počtu srážek s částicemi vzduchu, které by jinak způsobovaly snížení energie alfa částice. Zesílený signál z detektoru je dále vyhodnocován v multikanálovém analyzátoru měřícím určitý energetický rozsah. Energie dopadnuvší alfa částice na detektor je naměřena, její impuls je přiřazen odpovídajícímu kanálu. Ze vzniklého energetického spektra lze odečíst izotopické složení analyzovaného vzorku a aktivitu jednotlivých izotopů.

Nejčastěji používané druhy detektorů jsou polovodičové z germaniové nebo křemíkové diody. Při zapojení dochází v polovodiči ke vzniku ochuzené vrstvy, kde chybí volné elektrony i atomy ochuzené o elektrony. Nabité částice interagující s hmotou polovodiče přicházejí o energii coulombovskými interakcemi s elektrony absorbujících materiálů a jádery. Následně dochází k jejich přestupu z valenční slupky do vodivostního pásu a tvoří se pár elektronu a atomu ochuzeného o elektron (elektron je pak přitahován kladným pólem, atom záporným). Následně dochází na krátkou dobu u absorbujícího materiálu ke zvýšení vodivosti. Nízkošumový zesilovač zesílí proudové impulsy a multikanálovým analyzátozem jsou přiřazeny k příslušnému energetickému kanálu. Vzniká specifické spektrum.

6.1.3 Aparatura

Pro stanovení aktivity nuklidů a jejich spekter bylo užito aparatury sestavené z následujících komponent:

Polovodičový detektor Canberra typu Passivated implanted planar silicon (PIPS) 450 mm², který byl umístěn do podtlakové komory. Stav velmi blízký vakuu byl zajišťován po dobu provozu membránovou vývěvou VM40D z produkce společnosti Lavat a.s. Chotunice.

Měřicí aparatura byla dále vybavena předzesilovačem Ortec 142A a multikanálovým analyzátozem Canberra series 10 plus.

Nastavení parametrů multikanálového analyzátoru Canberra series 10 plus bylo následující:

- napětí (HV+) na detektoru: 40V
- záznam počtu kanálů 1024 z 4096: 1. QUARTER MEMORY
- nastavení hodnoty amplitudového zesílení (AMP GAIN) bylo ~ 45, 1. QUARTER MEMORY (1024 kanálů) odpovídá v této konfiguraci energetickému rozsahu emisí alfa částic 2000-10000keV,
- nastavení polarity vstupních pulsů kladné: INPUT POSITIVE
- nastavení dolní diskriminační hladiny SCA LLD: 2,2 %

- nastavení horní diskriminační hladiny SCA ULD: 110 %
- proudový impuls TC: fast
- AD převodník ADC gain nastaven na počet kanálů 1024

Standardem ^{241}Am a ^{239}Pu byla zajišťována kalibrace zařízení. Alfa částice emitované tímto standardem mají energie 5,485 MeV (^{241}Am) a 5,156 MeV (^{239}Pu) (Wahl 2003) a náleží kanálu 554 ± 1 , resp. 520 ± 1 na rozsahu kanálů 1024.

Převod kanálu na energii radionuklidu je proveditelný dle kalibrační rovnice $E [\text{keV}] = (\text{CH\#} * 9,794) + 54,06$

Pomocí programu CanbPlus byla data z analyzátoru převáděna v podobě textového souboru s koncovkou .txt do pracovního počítače, kde byla zpracovávána v tabulkovém editoru MS Excel.

6.1.4 Stanovení aktivity radionuklidů z naměřených dat alfa spektrometrie

Metodou destruktivní alfa spektrometrie lze získat velmi diskrétní energetická spektra s vysokým energetickým rozlišením pro jednotlivé nuklidy, kdy chvosty degradovaných energií nezasahují do vymezeného energetického okna (ROI) nuklidu o nižší energii, ani degradovanými energiemi nezasahují mimo vlastní vymezené energetické okno (ROI). Aktivitu [Bq] daného nuklidu je pak možné stanovit jednoduchým vztahem podílu počtu impulsů na okně (ROI) a měřeného času v sekundách.

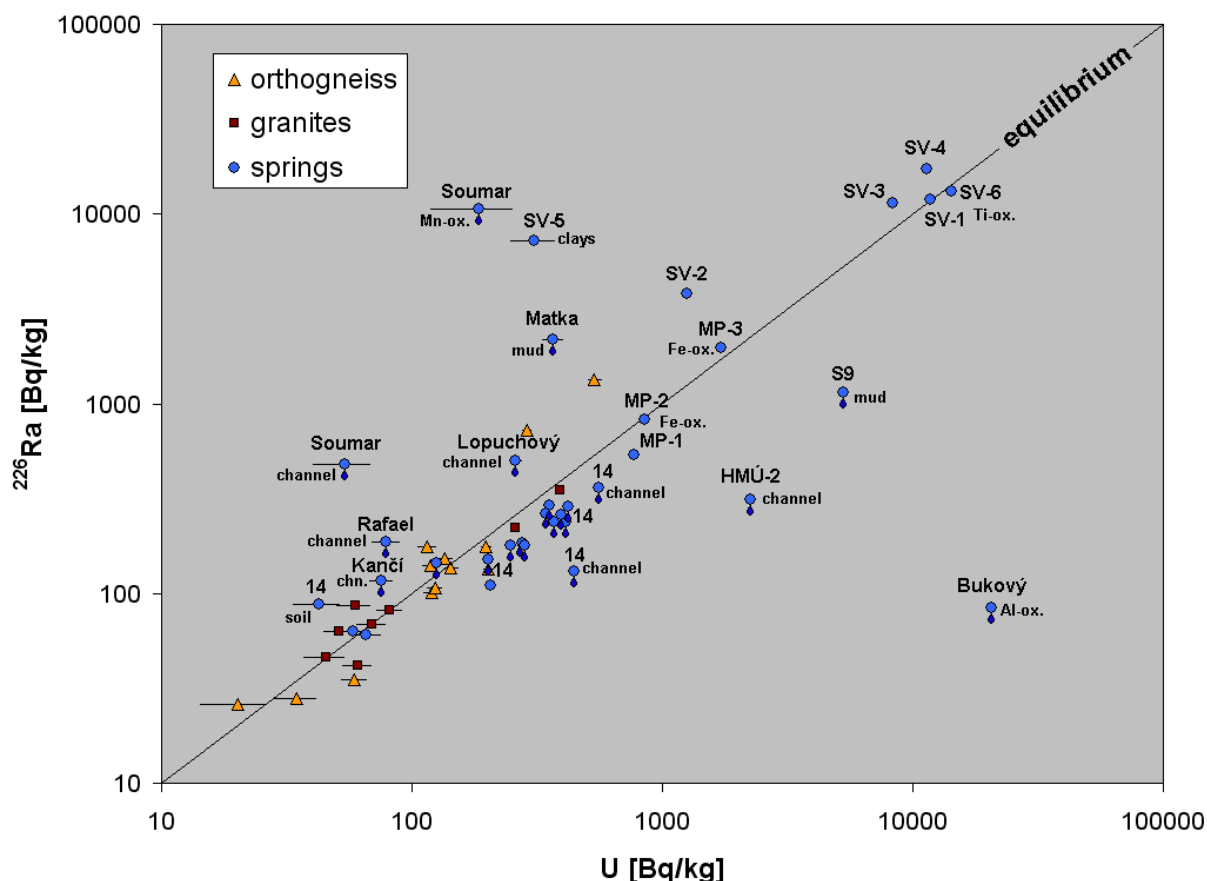
6.2 Výběr vzorků pro datování metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$

Pro výběr vzorků bylo využito archivních geologických materiálů odebraných při technickém záchytu radioaktivních minerálních pramenů v letech 2005 – 2015 realizovaných výzkumnou skupinou Viktora Goliáše v oblasti Kralického Sněžníku a krkonošského a jizerského krystalinika, tedy v oblasti luga.

Aby bylo možné využít $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ datování musí být u vzorků splněny následující podmínky:

- 1) materiál musí být bohatý uranem ($\text{U} \gg \text{Th}$); vyšší podíly Th kolidují s vnitřním standardem ^{232}U
- 2) materiál musí být mimo rovnováhu U-Ra a to typu $\text{U} > \text{Ra}$, která indikuje i nerovnováhu mezi ^{234}U a ^{230}Th (mateřskými izotopy ^{226}Ra)

Tyto veličiny byly určeny gama spektrometricky na souboru 56 vzorků odebraných z průtočných pramenních kanálů a bezprostředního okolí vývěrů 11 lokalit (35 vzorků), doplněných o 21 vzorků primárních hornin – ortorul a graniotoidů. Měřením byly stanoveny koncentrace U, Th, K, Ra, ^{210}Pb , koeficienty emanace a vypočítány koeficienty radioaktivní rovnováhy (Ra/U). Stav radioaktivní rovnováhy Ra/U v celém souboru vzorků charakterizuje Obr. 8.



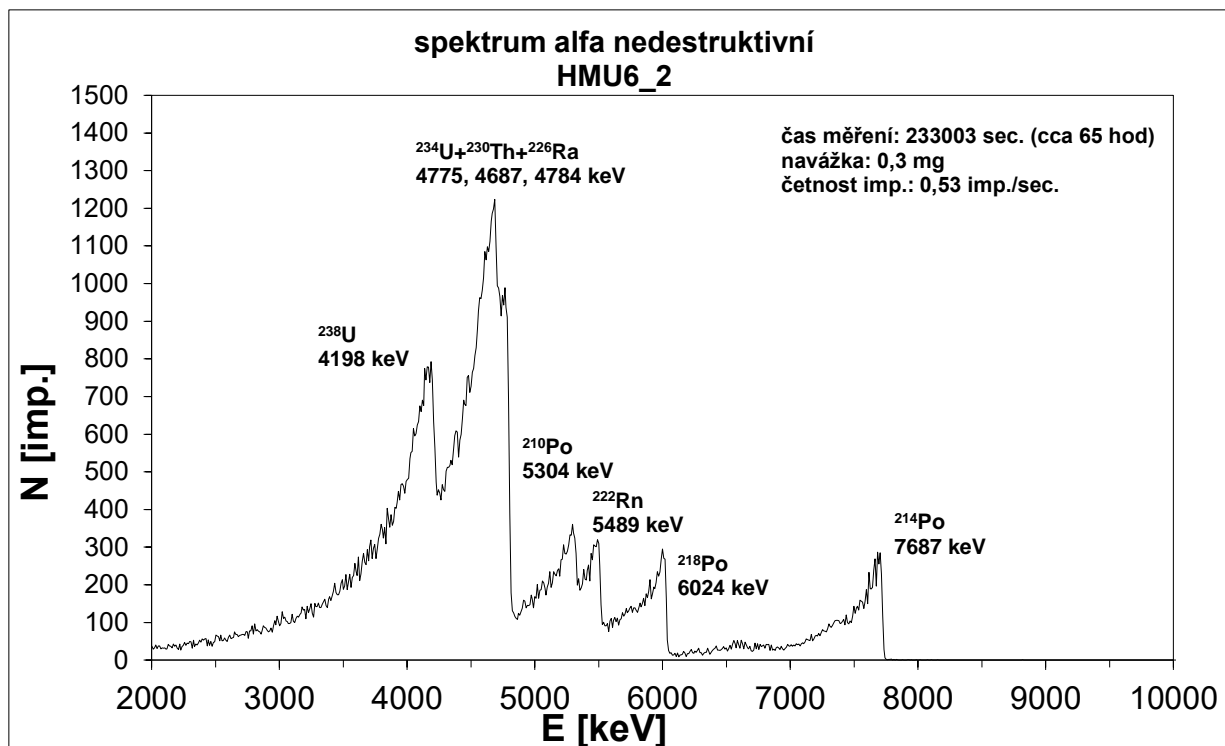
Obr. 8. Aktivita uranu a radia v souboru vzorků z radioaktivních minerálních pramenů Kralického Sněžníku a krkonoško-jizerského krystalinika charakterizující stav radioaktivní rovnováhy $^{226}\text{Ra}/\text{U}$. Vzorky označené „kapkou“ byly v čase odběru v kontaktu s vodou („mokrý vzorek“). Goliáš, nepublikovaná data.

Na základě popsaného gama spektrometrického stanovení byly v prvním kole vybrány vzorky „HMÚ-2 channel“ a Al-oxidy z Bukového pramene, které splňují obě popsané podmínky výběru. Popis vzorků je podán níže.

Další informace přineslo měření nedestruktivní alfa spektrometrie, která dokáže charakterizovat celý soubor alfa aktivních radionuklidů v materiálu bez chemického rozkladu (metodika viz Fejgl 2003 a Jarka 2007). Celkem bylo naměřeno 13 vzorků ze tří pramenů: Mikulášský pramen v Nové Vsi u Chrastavy (5 vzorků), pramen Soumar v Albrechticích u Frýdlantu (1 vzorek) a Svatý Vojtěch v Horní Malé Úpě (7 vzorků). Spektra vzorků byla kvalitativně i kvantitativně vyhodnocena.

Podobně jako v případě gama spektrometrie byla u vzorků z Mikulášského pramene konstatována radioaktivní rovnováha. U vzorku Mn-oxidů z pramene Soumar byl zjištěn vysoký obsah ^{226}Ra bez podstatného zvýšení obsahu uranu. Tyto vzorky není možno datovat metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

U vzorků z pramene Svatý Vojtěch byla konstatována mírná radioaktivní nerovnováha posunutá ve prospěch uranu (Obr. 9). Z těchto analyzovaných sedmi vzorků HMÚ6_1 až HMÚ6_7) byly vybrány dva s nejvyššími obsahy uranu (HMÚ6_1 a HMÚ6_2).



Obr. 9. Alfa spektrum vzorku HMÚ6_2 ve stavu mírné radioaktivní nerovnováhy. Poněkud vyšší aktivitu oproti ostatním vykazuje právě izotop uranu ^{238}U .

6.3 Popis analyzovaných vzorků

Pro stanovení izotopických poměrů $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ a $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ byly vybrány celkem tři skupiny vzorků. Jednotlivě vzorek HMÚ-2, dva podobné vzorky HMÚ6_1 a HMÚ6_2 a soubor devíti vzorků BP1 až BP9 z jednoho profilu.

Obsahů uranu zjištěných ve vzorcích ve vzorku gama či nedestruktivně alfa spektrometricky bylo využito pro provedení přiměřené navážky pro chemický rozklad i dávkování srovnatelné aktivity vnitřního standardu ($^{232}\text{U}/^{228}\text{Th}$).

6.3.1 Vzorek HMÚ-2 (50°44,086' N/15°47,990' E)

Tento vzorek pochází z výstupního kanálu pramene Svatého Vojtěcha v Horní Malé Úpě, konkrétně z vývěru HMÚ-2. Byl odebrán v roce 2014. Je to polymiktní ortorulový štěrk promytý vodou, s nímž byl v kontaktu ve výstupním kanálu v kvartérním pokryvu.

Podle gama spektrometrie celkového vzorku (bulk) obsahuje 182,3 ppm U, 25,1 ppm eU(Ra) a 2,7 ppm Th, 2,4 % K a 1129 Bq/kg ^{210}Pb . Pro účely měření byla ze vzorku odsítována frakce < 2 mm. Podle gama spektrometrického stanovení obsahuje 751 ppm U, 54,7 ppm eU(Ra), 15,3 ppm Th, 2,3 % K a 3262 Bq/kg ^{210}Pb .

Mineralogická vazba uranu nebyla stanovena. Štěrk složený z různě velkých úlomků světlé ortoruly je relativně čistý, bez zřetelných precipitátů na větších klastech a oddělených minerálních zrnech. Podle

výsledků gama spektrometrie se uran koncentruje v jemnozrnné podsítné frakci; je tedy pravděpodobná vazba adsorpcí na povrchy zrn (aktivní povlaky).

6.3.2 Vzorky HMÚ6_1 a HMÚ6_2 (50°44,086' N/15°47,990' E)

Oba vzorky pocházejí z aktivního haldového materiálu šachtice uranového průzkumu na prameni Sv. Vojtěcha v Horní Malé Úpě. Šachtice se nachází nedaleko nad pramenem HMÚ-2 (Obr. 6). Je to „suchý“ vzorek. Vysoká hladina radioaktivní vody v polozasuté šachtici (cca 3 m pod povrchem) však indikuje, že byl před vytěžením pravděpodobně v kontaktu s vodou. Časový odstup od vytěžení na haldu v roce 1952 (Goliáš a kol. 2010) nehraje z hlediska poločasů měřených radionuklidů podstatnou roli.

V odebraném materiálu se nacházejí úlomky alterované a tektonizované ortoruly tmavě hnědé barvy, makroskopicky s povlaky Fe-oxidů (hematitu), podřízeně také Mn-oxidů. Tento směsný vzorek označený SV-6 byl odebrán v roce 2009. Podle gama spektrometrie obsahuje 1151 ppm U, 1062 ppm eU(Ra), 17,5 ppm Th, 4,5 % K a 1471 Bq/kg ^{210}Pb , tedy je ve stavu blízkém Ra/U rovnováze (Obr. 7).

GM počítačem bylo z materiálu vybráno několik menších kusů se zvýšenou aktivitou, bez patrných uranových minerálů. Na směrové beta sondě byla na omytých kamenech lokalizována místa se zvýšenou aktivitou. Z nich byly separovány pod binokulární lupou vzorky HMÚ6_1 až HMÚ6_7. Podle nedestruktivní alfa spektrometrie byly vybrány dva vzorky s nejvyššími obsahy uranu HMÚ6_1 a HMÚ6_2, který činí v těchto případech 13,5 a 11,0 % eU (^{238}U).

Mineralogicky byla potvrzena vazba uranu na hojné, hydratované, chemicky nehomogenní oxidy titanu s podstatnou příměsí Fe^{III} a $\text{U}^{\text{IV}}(?)$ (tzv. „uranonosný leukoxen“). Makroskopicky tvoří žluté či načervenalé povlaky na puklinách i zatlačuje základní hmotu alterované ortoruly (Obr. 10) v procesu blízkém chloritizaci tmavých slíd, při jejichž rozkladu se zřejmě titan uvolňuje. Tato vazba uranu byla na lokalitě zjištěna již dříve (Konopásek a kol. 2006)



Obr. 10. Detail „uranonosného leukoxenu“ v dutině (foto Pavel Škácha)

6.3.3 Vzorky BP1 – BP9 (50°38,891' N/15°46,183' E)

Série devíti vzorků pochází z kopaného profilu přes sintrovou kupu na Bukovém prameni v Janských Lázních – Těsném (Klauzovém) dole (Goliáš 2007). Sintrová kupa se vyskytuje v místě vývěru a pod vývěrem na prudkém svahu se sklonem 39° na ploše zhruba 2,5x3,5 metru. Není morfologicky výrazná a byla odkryta výkopem až do svého podloží při zachycování pramene. Profil byl v roce 2006 vzorkován v místě nevyšší zjištěné mocnosti sintru (nepravá mocnost 60 cm, Obr. 11).

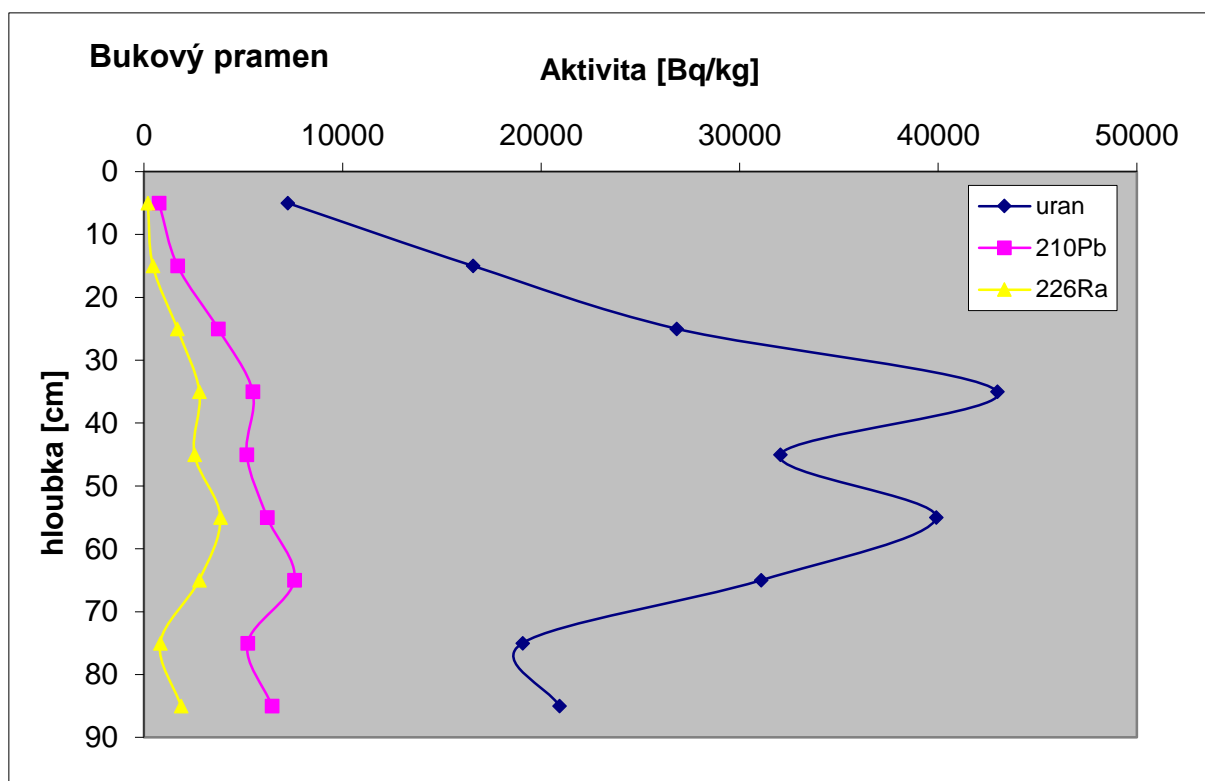


Obr. 11. Profil sintrovou kupou na Bukovém prameni (foto Viktor Goliáš)

Sintr je tvořen bukovým listím, ojediněle s dalším organickým materiálem (klacky, jehličí) stmeleným žlutou až rezatou křehkou hmotou. Po vysušení se stmelená hmota rozpadá na jednotlivé úlomky org. materiálu a lehký prášek žluté až narezlé barvy.

Bylo zjištěno, že hmotu tmelu tvoří hydratované oxidy hliníku, RTG amorfnní (i za vlhka), podle ED analýz s variabilní příměsí SiO_2 , minoritně i P_2O_5 , které se vysrážely z proudící vody na organické hmotě bukových listů a tyto cementovaly. Za vlhka je sintr poréznní a částečně propustný pro vodu. Srážení probíhalo ve vodním prostředí; i při nálezové situaci byla hladina podzemní vody proudící z pramene jen několik centimetrů pod povrchem.

Podle gama spektrometrie celkového vzorku (včetně organického materiálu) obsahuje 1673 ppm U, 6,8 ppm eU(Ra), méně než 1 ppm Th a méně než 0,5 % K (Obr. 12). Z jednotlivých vrstev profilu byla odsítována frakce pod 2 mm která byla následně i použita pro izotopická stanovení. Podle výsledků gama spektrometrie má obsahy radionuklidů vysoké. Nejvyšší hodnoty byly naměřeny v hloubce 30-40 cm: 3480 ppm U, 226 ppm eU(Ra) a 5474 Bq/kg ^{210}Pb . Vysoké hodnoty byly ovšem zjištěny i v nadloží a podloží sintrové polohy (Obr. 12).



Obr. 12. Aktivita uranu a radia v nerovnováze na profilu sintrové kupy na Bukovém prameni

Tab 2. Seznam a charakteristika pevných vzorků použitých pro izotopická stanovení

označení	lokality	charakteristika	litologický popis
HMÚ-2	Horní Malá Úpa, pramen HMÚ-2	výplň výstupního kanálu pramene	promytý polymiktní šterk světlých ortorul
HMÚ6_1	Horní Malá Úpa, halda šachtice	separovaný materiál z aktivních úlomků	žluté hydratované Ti-Fe-U oxidy
HMÚ6_2	dtto	dtto	dtto
BP1	Janské Lázně, Bukový pramen	profil, hloubka 0-10 cm	listy s humusem
BP2	dtto	profil, hloubka 10-20 cm	rezatý sintr s listy
BP3	dtto	profil, hloubka 20-30 cm	rezatý sintr s listy
BP4	dtto	profil, hloubka 30-40 cm	rezatý sintr s listy
BP5	dtto	profil, hloubka 40-50 cm	žlutý sintr s listy
BP6	dtto	profil, hloubka 50-60 cm	žlutý sintr s listy
BP7	dtto	profil, hloubka 60-70 cm	žlutý sintr s listy
BP8	dtto	profil, hloubka 70-80 cm	písek s bahnem a kořínky
BP9	dtto	profil, hloubka 80-90 cm	písek s bahnem a kořínky

6.4 Vzorkování uranu z vod

6.4.1 Svatý Vojtěch, Horní Malá Úpa

V původním záměru bylo pro účely sorpce uranu z vod zamýšleno nasazení jako účinného sorbentu TiO₂-PAN, tj. polyakrylonitrilu aktivovaného TiO₂ (John a kol. 2013). Tento produkt již však nebyl na katedře jaderné chemie ČVUT-FJFI k dispozici a komerčně dostupný není.

Proto bylo pro získání radionuklidů uranu ze vzorků vod pro analytické účely užito postupu podle Burnetta a kol. (1989) a Bruna a kol. (1995), spočívajícího v koprecipitaci uranu s hydroxidy železa.

Po přesunu na lokalitu byly vzorky vod z 11 pramenů nejprve jímány a v 10 l kanystrech přenášeny na základnu, terénní laboratoř, v blízkosti horské chaty v Horní Malé Úpě. Terénní laboratoř byla vybavena válcovým barelem s nálevkovitou výpustí při dně o objemu 50 l, který plnil funkci chemického reaktoru (Obr. 13), kalovým elektrickým čerpadlem o výtlačné výšce 25 m a kompresorem modifikovaným z membránové vývěvy.



Obr. 13. Reaktor se vzorkem 50 l vody s obsluhou (foto Viktor Goliáš)

Vzorek 50l vody byl v celém svém objemu nalit do dobře stabilizovaného a vymytého reaktoru. Dále byl vzorek okyselen HNO_3 na pH menší než 2. Potřebné množství kyseliny se odvíjelo od výsledků kontrolního měření pH, obvykle ale stačilo množství 350 ml. Dva z 11 vzorků byly v této fázi obohaceny přidávkou vnitřního standardu $^{232}\text{U}/^{228}\text{Th}$ o aktivitě 1 Bq. K dokonalé homogenizaci okyseleného vzorku bylo docíleno probubláváním vzduchem vháněným kompresorem ústím při dně nálevkovitého reaktoru. Takto bylo vše připraveno pro aplikaci 15 ml dávky roztoku FeCl_3 o koncentraci

0,29 g/ml. Hmotnost dodaných železitých iontů ve vzorku činila 1,5 g. Opět proběhlo promíchání vzduchem.

V dalším kroku již bylo vyvoláno srážení hydroxidů Fe dodáním přibližně 450 ml NH_3 (aq) při zvýšení pH ~ 8 . Po vizuálním zhodnocení, kdy se vzorek vody obarvil do rezava, bylo dávkováno 220 ml roztoku flokulantu Praestol 2540 TR. Toto koagulační činidlo bylo přidáno pro podporu a urychlení vložkování vzniknuvších hydroxidů Fe. Praestol 2540 TR (Ashland Deutschland GmbH 2006) je aniontový polyakrylamid, tvořený akrylamidem a akrylátem sodným o střední nábojové hustotě. Producentem doporučené dávkování je 0,05 hm % v objemu zpracovávaného vzorku vody, to odpovídá 25 g flokulantu Praestol 2540 TR na 50 l vzorek analyzované vody (ASHLAND DEUTSCHLAND GmbH 2006). Proto byl předem připraven a v terénu použit roztok z 250 g sypkého flokulantu 2540 TR za varu rozpuštěn ve 2,2 l vody. Přídavek byl dávkován objemově.

Před promícháním bylo pH pro zvýšení efektivity srážení hydroxidů Fe ještě navýšeno na více než 9 přidavkem přibližně 100 ml NH_3 (aq). V tomto momentě už bylo nežádoucí provzdušňování dlouze celého objemu reaktoru z důvodů, aby nedocházelo k opětovnému rozpouštění uranu do karbonátových komplexů ze vzdušného CO_2 . Probublání kompresorem tedy probíhalo velmi krátce, jen pro promíchání části před uzavěrem a koncem nálevky. Vhodnějším způsobem se jevilo promíchání tyčí shora vstupem reaktoru. Po tomto kroku se vzorek vody v reaktoru nechal na 30 minut odstát. Úspěšnost shlukování dispergovaných částic do větších agregátů se dala velmi snadno posoudit vizuálně. Do trychtýřovitého dna sedimentovaly větší agregáty (vločky) precipitátů, odkud se daly přibližně po 20 minutách snadno odpustit do připravené zásobní nádoby. Odpuštěná část vzorku byla následně zachycena v nálevce s filtračním papírem (Obr. 14) Po protečení technologického alkalického roztoku byl zachycený precipitát na filtračním papíře promyt deionizovanou vodou, odkapán a umístěn do zipového sáčku.



Obr. 14. Filtrování precipitátu hydroxidů Fe s uranem (foto Viktor Goliáš)

Zbylý vzorek silně alkalické vody byl neutralizován HCl na pH 5,5-6,5 a vypuštěn. Po operaci byl reaktor vymývaný technologickou vodou odebíranou kalovým čerpadlem z potoka v blízkosti základny.

Na lokalitě bylo vyhotoveno celkem 11 vzorků z vývěřů HMÚ1, HMÚ2, HMÚ3, HMÚ4, HMÚ7, HMÚ8, HMÚ9, HMÚ10, HMÚ11. Z vývěřů HMÚ1 a HMÚ4 byly připraveny pro určení účinnosti zachycení uranu duplikáty s přidavkem vnitřního standardu $^{232}\text{U}/^{228}\text{Th}$, dávkovaným o aktivitě 1 Bq.

Vyhotovené vzorky precipitátů z vod pramenů byly převezeny do laboratoří Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK na Albertově, kde byly volně dosušeny v otevřených sáčcích na topení.

Pokusně byla v rámci vzorkovací akce kolegy z ČVUT-FJFI provedena sorpce uranu z vody na iontoměnič DOWEX W50 pro porovnání výsledků. Oba získané eluláty jsou prozatím archivovány a nebyly do data odevzdání DP zpracovány.

6.4.2 Bukový pramen, Janské Lázně

Vzorek vody z Bukového pramene v objemu 50 l byl jímán a stabilizován 150 ml HNO_3 a transportován do budovy PřF UK na Albertově 6, kde obdobným způsobem jako v předchozí kapitole 6.3.1 proběhlo zpracování a získání precipitátu hydroxidů Fe se sorbovaným uranem.

Získaný vzorek nese označení “aqua-BP“. U tohoto vývěru vod Bukového pramene lze obdobně jako u vzorků z lokality Svatý Vojtěch (Tab. 3.) předpokládat přímá souvislost s aktivovanými pevnými fázemi. Změřením poměrů $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ můžou být získány cenné informace o iniciálním poměru $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ datovaných vzorků pevných fází metodou $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$.

Tab 3. Seznam vzorků umělých precipitátů z vod použitých pro izotopická stanovení uranu

označení	lokalita
Aqua-HMÚ-1	Horní Malá Úpa, pramen HMÚ-1
Aqua-HMÚ-1-spiked	Horní Malá Úpa, pramen HMÚ-1
Aqua-HMÚ-2	Horní Malá Úpa, pramen HMÚ-2
Aqua-HMÚ-3	Horní Malá Úpa, pramen HMÚ-3
Aqua-HMÚ-4	Horní Malá Úpa, pramen HMÚ-4
Aqua-HMÚ-4-spiked	Horní Malá Úpa, pramen HMÚ-4
Aqua-HMÚ-7	Horní Malá Úpa, pramen HMÚ-7
Aqua-HMÚ-8	Horní Malá Úpa, pramen HMÚ-8
Aqua-HMÚ-9	Horní Malá Úpa, pramen HMÚ-9
Aqua-HMÚ-10	Horní Malá Úpa, pramen HMÚ-10
Aqua-HMÚ-11	Horní Malá Úpa, pramen HMÚ-11
Aqua-BP	Janské Lázně, Bukový pramen

6.5 příprava vzorků pro alfa spektrometrii – destruktivní

6.5.1 rozklad vzorků pevných fází a separace izotopů uranu a thoria

Navážené vzorky pevných fází na přibližnou aktivitu 1 Bq uranu podle výsledků laboratorní gama spektrometrie byly rozkládány 20 ml roztoku 15 % HNO_3 . Pro zjištění účinnosti separace uranové a thoriové frakce byl přidán vnitřní standard $^{232}\text{U}/^{228}\text{Th}$ o aktivitě 1 Bq. Pro zvýšení účinnosti rozkladu byly zahřívány při teplotě 80 °C po dobu 1-2 hodin, následně se vychladlé vzorky po 12 hodinách loužení oddělily filtrací od nerozloženého detritického materiálu a odpařily do sucha v teflonových kádinkách.

Dále bylo přistoupeno k aplikaci definované metodiky, modifikované Petrem Jarkou (2007) a částečně autorem této DP, vyvinuté Horwitzem (1993) a Maxwellem (1998). Jedná se o metodu separace izotopů uranu a thoria za užití chromatografického extrakčního činidla UTEVA produkovaného firmou Eichrom Technologies. Pro fixaci a stabilizaci velmi jemného ionexu bylo při vstupu a výstupu kolonky užito fritových nučů. Ty bylo třeba v kolonce promýt přibližně 10 ml deionizované vody a obdobného množství ethanolu. Do kolonek o průměru 8 mm bylo sedimentováno extrakční činidlo ve sloupci 20 mm a promyto 5 ml deionizované vody a 15 ml 3 M HNO_3 . Po aktivaci sorbentu byl aplikován připravený vychladlý analyzovaný vzorek rozpuštěný ve 4 ml roztoku 0,5M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ve 4M HNO_3 a následně byla kolonka opět promyta 15 ml 3 M HNO_3 . V této fázi došlo k sorpci a fixaci uranu a thoria. Dále došlo přidáním odpipetovaného 1 ml 6 M HCl k diferenciaci uranu a thoria ve sloupci ionexu a vymytí zbytkové 3 M HNO_3 . Následující roztok 6 M HCl v objemu 5 ml (elulát) již bylo nutné jímat, neboť se jednalo o thoriovou frakci. Po té byla kolonka promyta od zbytků thoria 7 ml 5 M HCl , tento roztok nebylo třeba jímat a archivovat. V posledním kroku došlo k eluci uranové frakce vymytím 15 ml 0,02 M HCl .

Pro opakované použití kolon naplněných chromatografickým extrakčním činidlem UTEVA bylo prováděno po každém separovaném vzorku promývání 20 ml 6 molární HCl a 80 ml 0,02 molární HCl . V závěru po provedení operačních cyklů byl vyhotoven na každé koloně tzv. slepý vzorek - blank, tedy vzorek bez analyzovaného materiálu, jehož výsledné hodnoty jsou uvedeny a posouzeny z hlediska ovlivnění spekter analyzovaných vzorků v kapitole 7.1.1.

6.5.2 rozklad vzorků umělých precipitátů z vod a separace izotopů uranu

Z archivovaných umělých precipitátů bylo odvažováno pro rozkládání vzorků vždy přibližně 20 % materiálu.

Přítomnost flokulantu (vločkovače) Praelstol 2540 TR rozložené vzorky příliš zahušťovala a ty se v podobě rosolu stávaly neprůchodnými kolonami naplněnými chromatografickým extrakčním činidlem UTEVA. Nedostatečné bylo spálení vzorků v peci za teploty 550°C. Vzniklá fáze byla nerozpustná

v 20 % HNO_3 . Úspěch přinesla až mineralizace tohoto spáleného rozetřeného materiálu tavením za užití tavidla tetraboritanu sodného (boraxu) v poměru 1:4 za teplot okolo 1000°C .

Dále byly zpracovány stejně jako pevné vzorky způsobem uvedeným v kapitole 6.5.1 dle upravené metody Horwitz (1993) a Maxwella (1998) a připraveny tak pro elektrodopozici na nerezové nosiče.

6.5.3 Elektrodopozice na nerezové nosiče

Před elektrodopozicí byl do jímaných roztoků vzorku separované uranové a thoriové frakce přidán 1 ml 0,3 M roztoku NaSO_4 . V celém objemu byly vzorky vysušeny na elektrické plotně, došlo tak k odkouření veškeré HCl a zbylých chloridů. Odparky byly doplněny do 5 ml elektrolytickým roztokem 0,3 M NaSO_4 o pH 1,6 ustaveném pomocí H_2SO_4 . V této podobě byly vzorky vkládány postupně do elektrodopoziční cely.

Samotná elektrodopozice probíhala ve válcové elektrodopoziční cele, kde dno představovalo zápornou elektrodu - kruhový nerezový nosič o průměru účinné plochy $1,845\text{ cm}$. Soustavu doplňovala kladná Pt-Ir elektroda, zavěšena nad celou. Elektrodopozice probíhala za konstantního proudu $0,59\text{ A}$ pro frakci obsahující uran, resp. $0,91\text{ A}$ pro thoriovou frakci, v obou případech po dobu 30 minut. Pro účinnost elektrodopozice je podstatná hodnota proudu pro plošnou jednotku [A/cm^2], pro uranovou frakci $0,22\text{ A}/\text{cm}^2$ a pro thoriovou $0,34\text{ A}/\text{cm}^2$. Tyto hodnoty byly experimentálně stanoveny a uvedeny v práci Jarky (2007).

Po ukončení elektrodopozice byl kruhový nosič vyjmut, s vyredukovaným uranem nebo thoriem stabilizován 12 % roztokem amoniaku a vysušen za teploty 80°C na elektrické plotně. V této podobě se jednalo již o hotový vzorek připravený k alfa spektrometrickému měření.

6.6 Výpočet stáří metodou poměru $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$

6.6.1 Výpočet stáří metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ pro uzavřený systém

V tomto případě předpokládáme, že minerál s obsahem uranu vykristaloval na počátku (v čase t_0), při konkrétním iniciálním poměru $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$; bez obsahu dceřiného ^{230}Th a dál nebyl ovlivněn geochemickými procesy. Projevil se pouze radioaktivní rozpad a ustavování rovnováhy mezi třemi radionuklidy v genetické závislosti.

Matematické vztahy užité ke stanovení stáří metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$:

Stanovení stáří metodou poměru aktivit $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ bylo prováděno podle postupu Majera (1981). Aktivitu thoria ^{230}Th vzniklého z iniciálního uranu ^{238}U (chemicky separovaného od ostatních členů rozpadové řady v době vzniku fáze) spočítáme pomocí rovnice pro výpočet soustavy tří geneticky závislých radionuklidů (7).

$$A_{230Th}^{*238} = \lambda_{234U} \cdot \lambda_{230Th} \cdot \left(e^{\frac{\lambda_{238U} \cdot t}{(\lambda_{234U} - \lambda_{238U}) \cdot (\lambda_{230Th} - \lambda_{238U})}} \right) + \left(e^{\frac{\lambda_{234U} \cdot t}{(\lambda_{238U} - \lambda_{234U}) \cdot (\lambda_{230Th} - \lambda_{234U})}} \right) + \left(e^{\frac{\lambda_{230Th} \cdot t}{(\lambda_{238U} - \lambda_{230Th}) \cdot (\lambda_{234U} - \lambda_{230Th})}} \right) \quad (7)$$

V dalším kroku je pak vypočtena aktivita ^{230}Th vzniklého z ^{234}U (8).

$$A_{230Th}^{*234} = \frac{\lambda_{230Th}}{\lambda_{230Th} - \lambda_{234U}} \cdot \left(e^{-\lambda_{234U} \cdot t} - e^{-\lambda_{230Th} \cdot t} \right) \quad (8)$$

Celkovou současnou aktivitu ^{230}Th (9) vypočteme kombinací vztahů (7) a (8) dle předpokládaného iniciačního poměru aktivit $^{234}U/^{238}U$ ve fázi v momentě jejího vzniku.

$$A_{230Th} = \left(\frac{A_{inic.}^{234U}}{A_{inic.}^{238U}} \cdot A_{230Th}^{*238} \right) + A_{230Th}^{*234} \quad (9)$$

Aktivitu izotopu ^{234}U vzniklého z iniciačního izotopu ^{238}U (10).

$$A_{234U}^{*238} = \frac{\lambda_{234U}}{\lambda_{234U} - \lambda_{238U}} \cdot \left(e^{-\lambda_{238U} \cdot t} - e^{-\lambda_{234U} \cdot t} \right) \quad (10)$$

V dalším kroku je vypočten pokles aktivity izotopu ^{234}U zapracovaného do fáze v čase vzniku (11).

$$A_{234U}^{*234} = e^{-\lambda_{234U} \cdot t} \quad (11)$$

Celkovou současnou aktivitu ^{234}U (12) vypočteme kombinací vztahů (10) a (11) dle předpokládaného iniciačního poměru aktivit $^{234}U/^{238}U$ ve fázi v momentě jejího vzniku.

$$A_{234U} = \left(\frac{A_{inic.}^{234U}}{A_{inic.}^{238U}} \cdot A_{234U}^{*238} \right) + A_{234U}^{*234} \quad (12)$$

Současný poměr $^{230}Th/^{234}U$ (13) vypočteme podílem rovnic (9) a (12).

$$Ar_{234U/230Th} = \frac{A_{234U}}{A_{230Th}} \quad (13)$$

Recentní izotopický poměr $^{230}Th/^{234}U$ spočtený kroky 7-13 lze užít již pro výpočet stáří studovaného vzorku iterativním zadáváním do výpočetního programu různých hodnot stáří a metodou dělených intervalů dosáhnout hodnoty poměru získaného měřením.

Pro výpočet byl využit výpočetní soubor zpracovaný v programu Excel Mgr. Radkem Procházkou, Ph.D., původně použitý pro předchozí účely (Jarka 2007)

6.6.2 Datování otevřených systémů metodou $^{230}Th/^{234}U$, $^{234}U/^{238}U$

Pokud se během „stárnutí“ a rozpadu radionuklidů ve vzorku projevují ještě další geochemické procesy, je situace výrazně složitější. Takto byly zkoumány a datovány například mořské sedimenty s korály, kde jsou dále zohledňovány procesy výměny všech zúčastněných prvků s mořskou vodou (Goldstein a

kol. 2003). Jiným příkladem otevřeného systému je datování kostního materiálu, kdy byla zohledněna i difuze radionuklidů od povrchu (Eggins a kol. 2012).

Domníváme se, že vzhledem k charakteru zkoumaných materiálů i v případě precipitátů z pramenů může být systém chápán také jako otevřený. Ke srážení uranu v materiálech (např. ve výstupním kanálu) dochází postupně, od nulové (či pozadové) koncentrace až po obsah recentní. Precipitát je obohacován o další uran o iniciálním (totožném?) poměru $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Mezitím se ale už vysrážený uran rozpadá a produkuje rozpadem dceřiné ^{230}Th a zároveň se mění (posunuje do stavu rovnováhy) i poměr $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ v precipitovaném uranu.

Je otázkou dynamika tohoto procesu. Tak například stáří vřídlovcové lavice v Karlových Varech bylo kalkulováno právě jako stacionární systém (Vylita a kol. 2007).

7. VÝSLEDKY STANOVENÍ POMĚRŮ AKTIVIT RADIONUKLIDŮ A STÁŘÍ VZORKŮ

7.1 Výsledky verifikace metodického postupu

7.1.1 “Slepý” vzorek

Vyhotovením “slepých” vzorků, tedy vzorků bez analytu, podle postupu uvedeného v kapitolách 6.5.1 a 6.5.3 na každé použité koloně v závěru laboratorních prací byla ověřena potenciální kontaminace nuklidy z předešlých separovaných vzorků nebo kontaminace jiným zdrojem, např. z technologických roztoků, nedokonale čištěných laboratorních pomůcek apod.

Hodnoty aktivit “slepých” vzorků (Blank1-Blank5) naměřených na jednotlivých energetických oknech jsou porovnány v Tab. 4. s nízkoaktivním vzorkem Aqua-BP a HMÚ-2. V obou případech nedosahují hodnoty ani 2 sigma aktivity obou analyzovaných vzorků, i přes to, že jsou výrazně vyšší než “pozadové” hodnoty aparatury alfa spektrometru (měřen prázdný terčik). Aktivita slepých vzorků tedy nijak zásadně neovlivňuje měřené hodnoty aktivit nuklidů analyzovaných vzorků.

Tab. 4. Hodnoty aktivit v $\text{imp/s} \cdot 10^{-3}$ na jednotlivých energetických oknech nuklidů

	ROI ^{238}U	2 σ	ROI ^{234}U	2 σ	ROI ^{232}U	2 σ	ROI ^{230}Th	2 σ	ROI ^{228}Th	2 σ
Blank1	0,0141		0,0128		0,0134		0,015		0,0081	
Blank2	0,0204		0,019		0,0198		0,019		0,0186	
Blank3	0,0153		0,013		0,0139		0,0157		0,0097	
Blank4	0,014		0,0124		0,0131		0,0155		0,0121	
Blank5	0,0162		0,0133		0,0144		0,0167		0,0162	
Aqua-BP	0,66	0,0942	0,71	0,0993	-	-	-	-	-	-
HMÚ-2	1317,6	22,136	1487,8	25,59	360,36	11,32	7,02	0,73	65,62	4,5
“Pozadí”	0,0000	-	0,0001	-	0,0000	-	0,0002	-	0,0000	-

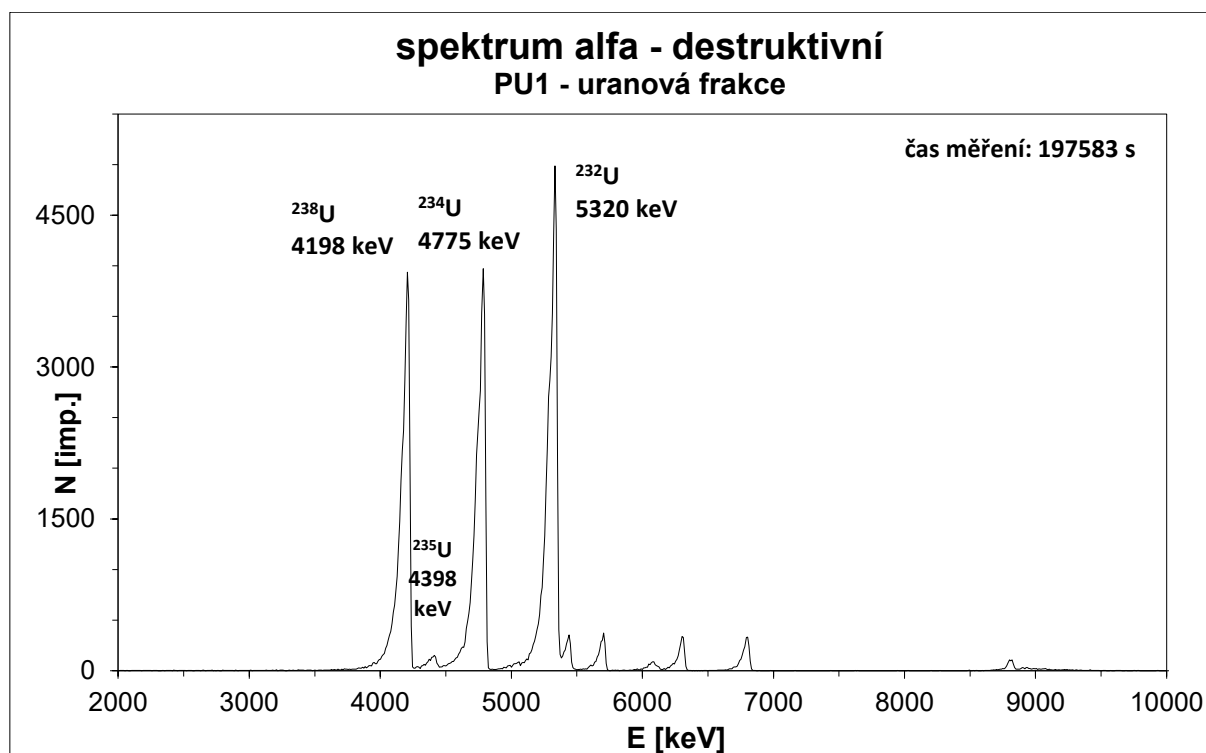
7.1.2 Verifikace radioaktivní rovnováhy standardu PU1

Stanovení aktivity radionuklidů destruktivní alfa spektrometrií bylo ověřeno na standardu PU1, který byl použit jako náhrada dnes nedostatkového standardu HU-1 (Harwell uraninit). Jde o separovaný uraninit z ložiska uranu jámy č. 16 v Příbrami o obsahu uranu 71,41 % (Fejgl 2003). Ten je vzhledem k dostatečně dlouhé době (~270 Ma) již v radioaktivní rovnováze a tedy aktivity izotopů ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th by si měly být rovny. Naměřené poměry jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 5).

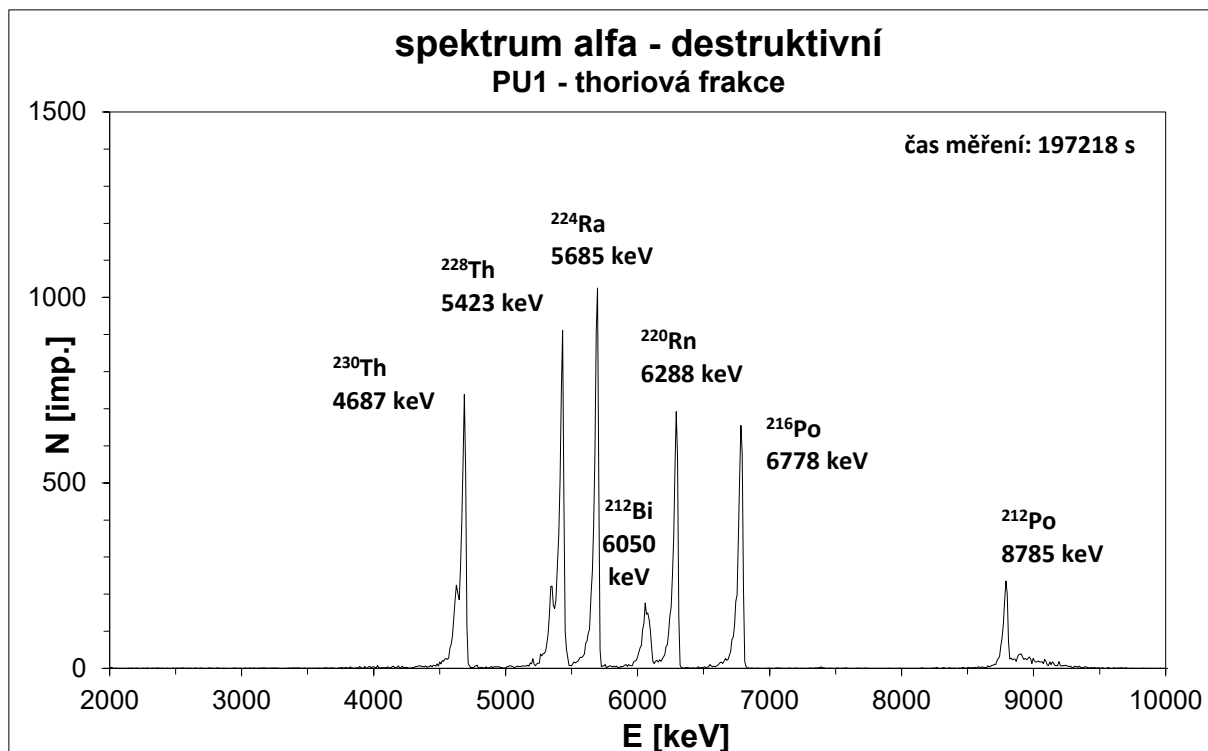
Tab. 5. Poměry aktivit sledovaných radionuklidů standardu PU1

	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	2 σ	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	2 σ	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$	2 σ
PU1	1,0139	0,0227	1,0124	0,093	1,0297	0,093

Hodnoty poměrů aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ se v rámci 2 sigma rovnají v obou případech 1, tedy stavu radioaktivní rovnováhy. Pro vizuální posouzení aktivit nuklidů v rovnováze poslouží ilustrace spekter Obr. 15 a Obr. 16.



Obr. 15. Spektrum alfa uranové frakce vzorku PU1 včetně zastoupení ^{235}U , píky energií vyšších než 5500 keV náleží rozpadovým produktům vnitřního standardu ^{228}Th

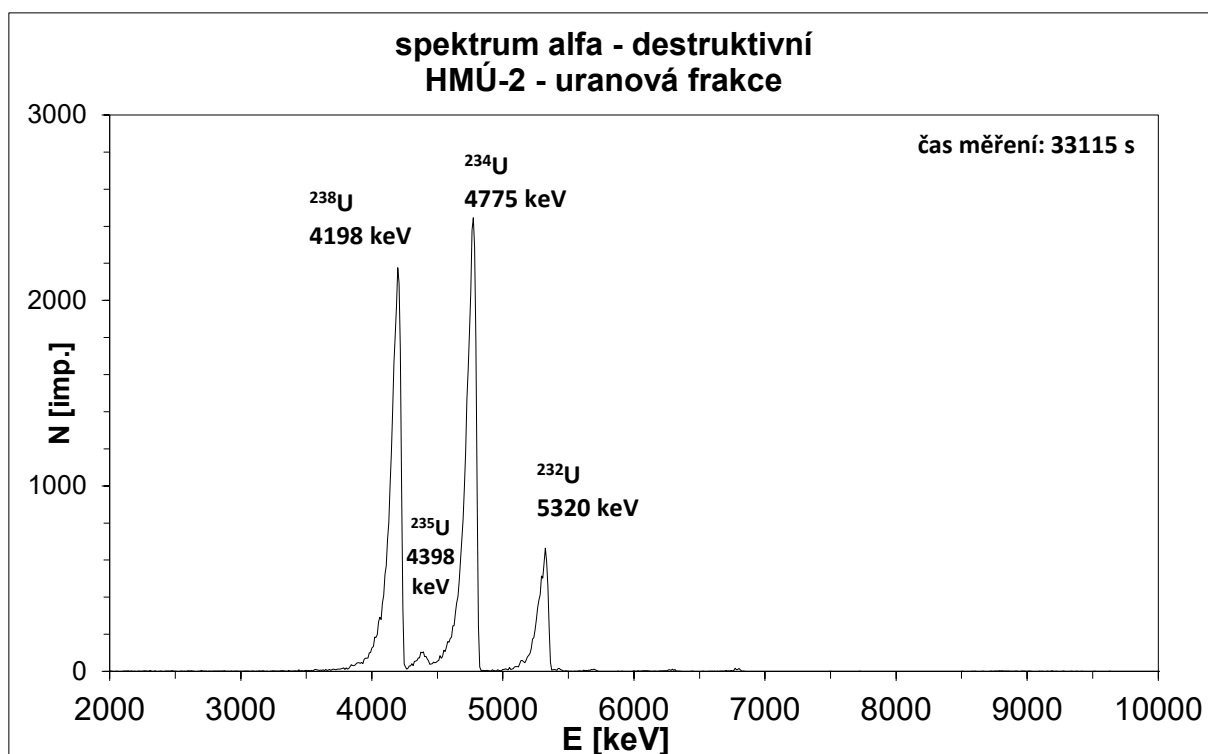


Obr. 16 Spektrum alfa thoriové frakce vzorku PU1, píky energií vyšších než 5500 keV náleží rozpadovým produktům vnitřního standardu ^{228}Th

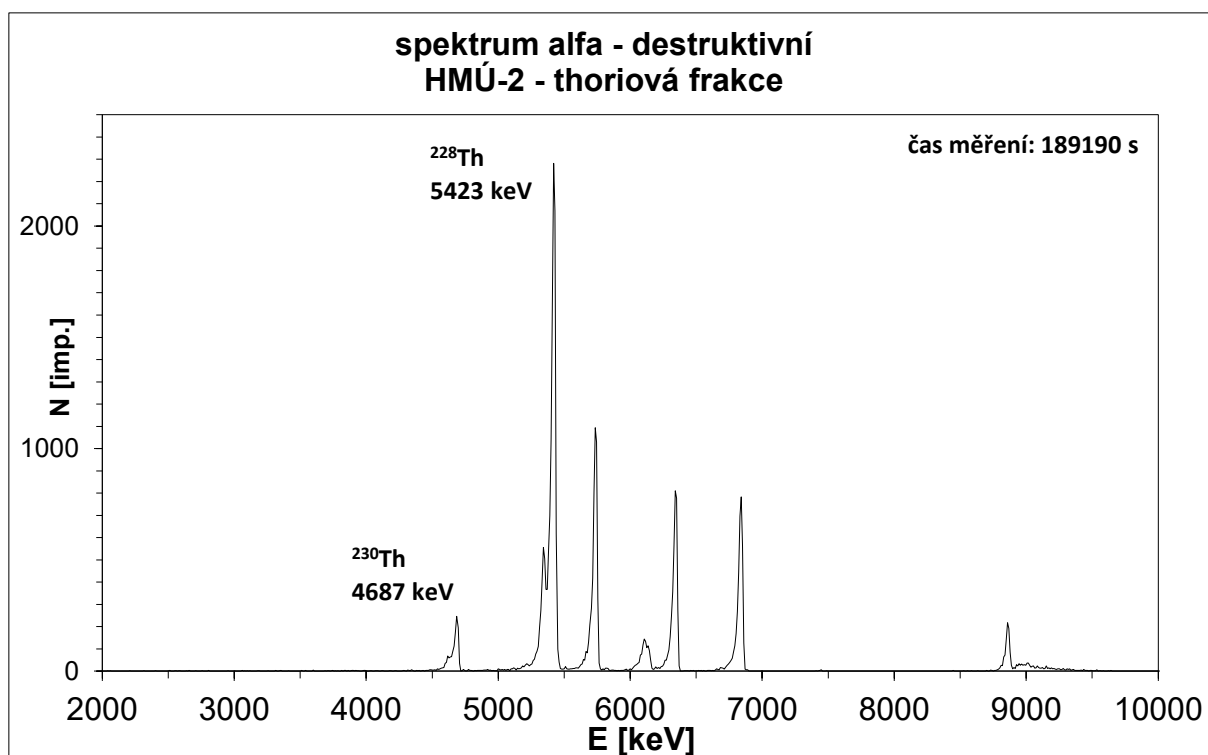
7.2 Výsledky stanovení poměrů aktivit a stáří vzorků pevných fází

Stěžejním úkolem této práce bylo naměření izotopických poměrů analyzovaných vzorků pevných aktivovaných fází a vypočítat jejich stáří odpovídající době aktivace radioaktivními minerálními vodami. Jedná se o 14 vzorků včetně dvou duplikátů (HMÚ-2-d a BP4-d) S výjimkou jednoho vzorku HMÚ-2 byly zpracovány vzorky o předem odvážené aktivitě 1 Bq ^{238}U s přidavkem vnitřního standardu $^{232}\text{U}/^{228}\text{Th}$ o obdobné aktivitě. V případě vzorků HMÚ-2 a HMÚ-2-duplikát byl dávkován vzorek o aktivitě přibližně 3,5 Bq ^{238}U , kdy tedy poměr aktivit ^{238}U a standardu $^{232}\text{U}/^{228}\text{Th}$ činil 3,5:1 (Obr. 17), tímto cíleným krokem došlo k přiblížení poměru aktivit ^{230}Th a aktivity vnitřního standardu ^{228}Th v thoriové frakci (Obr. 18).

Tyto vzorky pak byly obvykle měřeny v čase 8-24 h pro uranovou frakci, thoriové frakce vzorků pak byly měřeny 24-72 h, výjimečně až 200 h, tak aby došlo k načtení dostatečného počtu na energetickém okně (ROI) izotopu ^{230}Th .



Obr. 17. Spektrum uranové frakce destruktivní alfa spektrometrie vzorku HMÚ-2



Obr. 18. Spektrum thoriové frakce destruktivní alfa spektrometrie vzorku HMÚ-2, píky energií vyšších než 5500 keV náleží rozpadovým produktům vnitřního standardu $^{232}\text{U}/^{228}\text{Th}$.

Naměřená spektra vykazují přítomnost izotopů přírodního původu, a to pouze těch, které náleží uran-radiové rozpadové řadě s výjimkou samotného izotopu ^{235}U . V případě uranové frakce to jsou všechny tři přírodní izotopy uranu ^{238}U , ^{235}U a ^{234}U . V thoriové frakci se pak projevilo pouze ^{230}Th . V obou

frakcích se pak vyskytují produkty rozpadu thoria ^{228}Th . Vzhledem k faktu, že nebyly v žádném naměřeném spektru detekovány projevy přítomnosti jeho mateřského izotopu ^{232}Th (4012 keV), jedná se o výhradně o produkty rozpadu dodaného vnitřního standardu $^{232}\text{U}/^{228}\text{Th}$. Přítomnost produktů rozpadu ^{228}Th v obou frakcích je zapříčiněna velmi krátkými poločasy rozpadů těchto izotopů, kdy vznikají již v samotném elektrodeponovaném vzorku určeném pro alfa spektrometrické měření.

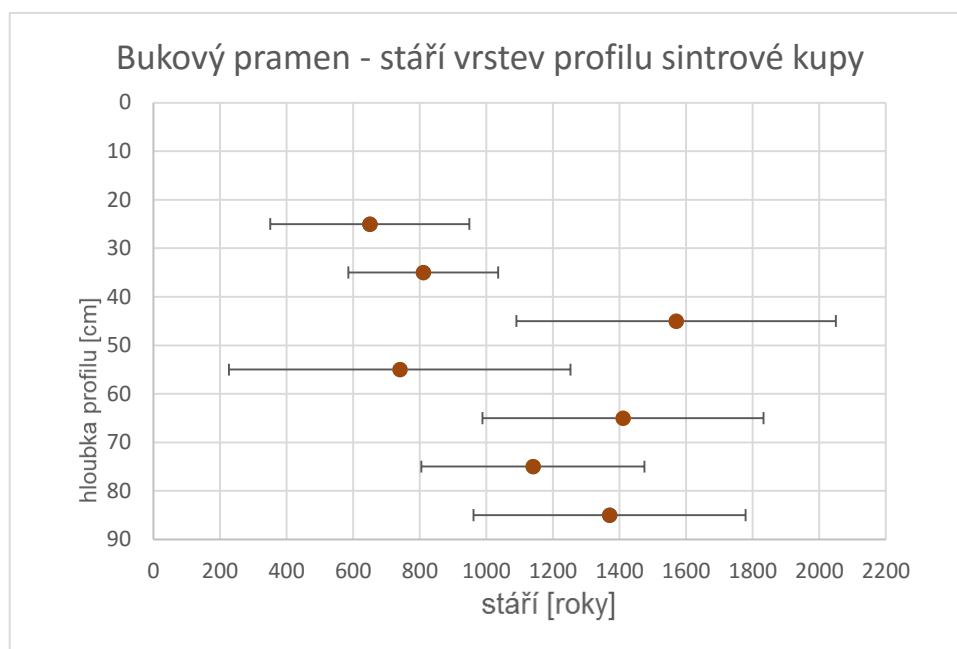
Pozornost si zaslouží i projev přítomnosti ^{235}U (4398 keV) na ilustraci alfa spektra uranové frakce (Obr. 17), který odpovídá jeho standardně přírodnímu stabilnímu poměru $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$.

Naměřené hodnoty poměrů aktivit jsou uvedeny v tabulce Tab. 6. včetně vypočteného iniciálního poměru $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ a stáří daného vzorku pro uzavřený izotopický systém. Tento výpočet nebyl možný pouze v případě vzorků HMÚ6_1 a HMÚ6_2, kdy poměr $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ je větší než 1. V ostatních případech se jedná o výraznou nerovnováhu $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U} \ll 1$, vzorky jsou tedy vhodné k datování touto metodou. Naměřené poměry a stáří v případě dvou duplikátů (HMÚ-2 a BP4) jsou v rámci dvou sigma shodné.

Tab. 6. Výsledky měření izotopických poměrů $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, hmotnostní aktivity U, iniciálního poměru $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ a stáří vzorků pevných fází z pramenů.

Označení vzorku	Poměr $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	2 σ	Hm. akt. U [Bq/g]	2 σ	Poměr $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	2 σ	Inic.pom. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	Stáří [roky]	2 σ
HMÚ-2	1,129	0,013	3,25	0,03	0,0225	0,0027	1,1301	2470	300
HMÚ-2-d	1,122	0,029	3,32	0,06	0,0242	0,0028	1,1232	2660	312
HMÚ6_1	0,861	0,092	902,41	45,48	1,0433	0,1727	N.A.	N.A.	-
HMÚ6_2	0,881	0,073	529,78	18,75	1,0542	0,1357	N.A.	N.A.	-
BP1	0,997	0,18	5,43	0,49	0,0242	0,0103	0,978	2660	1129
BP2	1,066	0,029	13,77	0,2	0,022	0,0049	1,0661	2430	536
BP3	1,072	0,033	34,32	0,57	0,006	0,0028	1,0723	650	299
BP4	1,065	0,02	38,91	0,38	0,0074	0,0021	1,0649	810	225
BP4-d	1,075	0,071	37,89	1,32	0,0079	0,0021	1,0752	860	223
BP5	1,064	0,039	41,06	0,85	0,0143	0,0044	1,0647	1570	480
BP6	1,063	0,034	45,36	0,75	0,0068	0,0047	1,0635	740	513
BP7	1,076	0,034	27,5	0,46	0,0129	0,0039	1,0761	1410	422
BP8	1,106	0,165	14,56	1,09	0,0104	0,0031	1,1057	1140	335
BP9	1,064	0,039	22,32	0,45	0,0125	0,0037	1,0639	1370	409

Vypočtená stáří profilu Bukového pramene jsou představena také graficky (Obr. 19). Vynechány jsou dva svrchní horizonty (0-10 cm a 10-20 cm), které představují nadloží sintru, kde vycházejí stáří příliš vysoká.



Obr. 19. Datovaná stáří vzorků BP3 - BP9 profilu Bukového pramene

7.3 Výsledky stanovení poměrů aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ vzorků vod

Přes celou řadu komplikací, které doprovázely přípravu vzorků umělých precipitátů radioaktivních minerálních vod, byly čtyři vzorky včetně jednoho duplikátu naměřeny z celkových 13.

Měření vzorků probíhalo v časech 75-230 h, u vzorku Aqua-BP až 800 h. Naměřené hodnoty s odchylkami jsou uvedeny v tabulce Tab. 7. V případě naměřených vzorků pocházejících u lokality Sv. Vojtěch v Horní Malé Úpě vykazují hodnoty poměrů $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} > 1$, typické pro podzemní vody (Chabaux a kol. 2003)

Na všech naměřených spektrech uranové frakce se projevila přítomnost všech tří přírodních izotopů U. V případě vzorků Aqua-HMÚ-1 a Aqua-BP byl detekován také izotop polonia ^{210}Po (5304 keV).

Tab. 7. Poměry aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ vzorků radioaktivních minerálních pramenů

označení	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	2 sigma
Aqua-HMÚ-1	1,423	0,2854
Aqua-HMÚ-1-spiked	N.A.	-
Aqua-HMÚ-2	1,1993	0,1074
Aqua-HMÚ-2-duplikát	1,1945	0,1464
Aqua-HMÚ-3	N.A.	-
Aqua-HMÚ-4	N.A.	-
Aqua-HMÚ-4-spiked	N.A.	-
Aqua-HMÚ-7	N.A.	-
Aqua-HMÚ-8	N.A.	-
Aqua-HMÚ-9	N.A.	-
Aqua-HMÚ-10	N.A.	-
Aqua-HMÚ-11	NA	-
Aqua-BP	1,0747	0,1802

8. DISKUZE

Výsledná stáří studovaných materiálů za užití alfa spektrometricky naměřených dat byla získána aplikováním výpočetního modelu pro statické uzavřené systémy. Ten předpokládá, že systém nebyl po dobu své existence vystaven vnějším geochemickým vlivům a nebyl ovlivněn přísunem nebo úbytkem jednotlivých izotopů.

Studované vzorky lze dle výsledků rozdělit do skupin: vzorky HMÚ6_1 a HMÚ6_2 s poměry $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U} \sim 1$; a ostatní vzorky HMÚ-2; BP1 - BP9 s poměry 0,0021 až 0,0242.

Vzorky HMÚ-2 a HMÚ-2-duplikát představují případ nejlépe naměřených spekter, jež po statistickém zpracování vykazují nejnižší zatížení chybou analytického procesu.

Velmi zajímavou výpovědní hodnotu mají naměřená data jednotlivých vrstev profilu sintrové kupy Bukového pramene. Vzorky BP3 - BP9 vykazují rostoucí stáří směrem do podloží (obr. 18) s jistými výkyvy způsobenými pravděpodobně změnami litologie, charakteru složek jednotlivých vrstev a afinitě uranu během procesu precipitace.

Nesporně nejmladším vrstvám sedimentu BP1 a BP2 náleží odlehle hodnoty dvojnásobně vyššího stáří proti analyzovaným vrstvám podloží. Tyto vrstvy podléhají s největší pravděpodobností procesu vyluhování uranu v důsledku rozpouštění promývajícím vodou pramene. Tomu odpovídá i neobvyklé snížení poměru $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} < 1$ nejsvrchnějšího horizontu BP1.

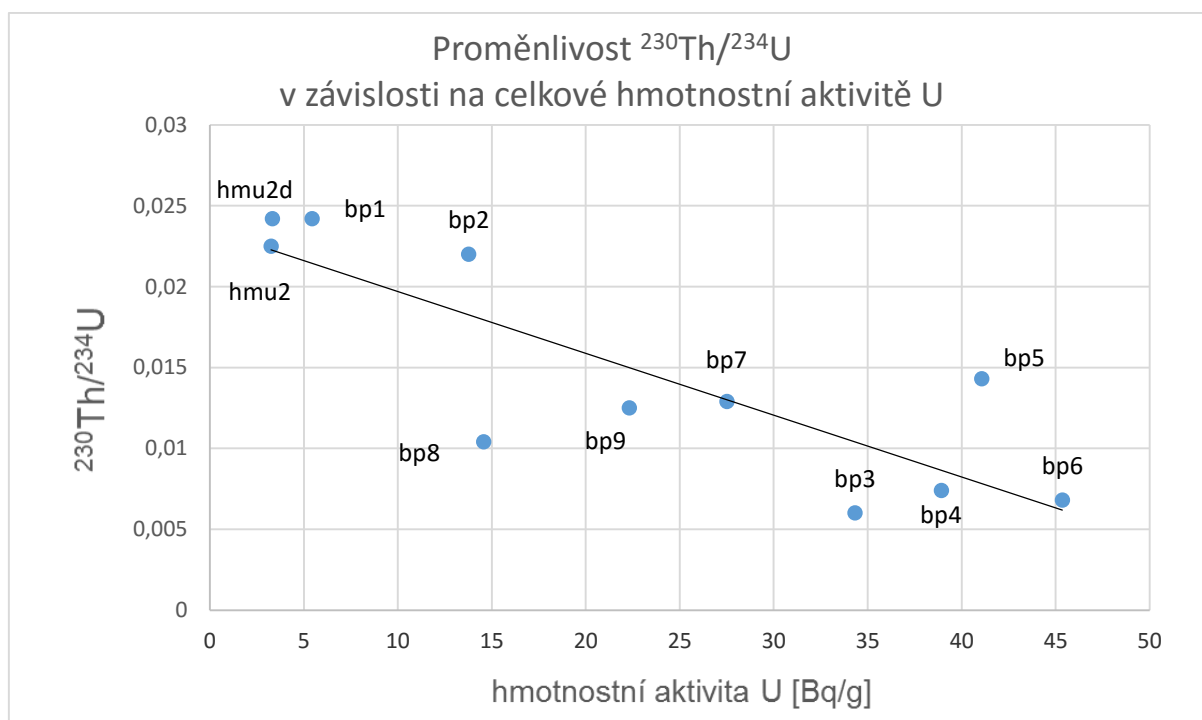
Nezávislou radiometrickou datovací metodou ^{14}C bylo na vzorku bukového listí stanoveno stáří vrstvy BP6 na 505 let (+/- 412 let) (Bruthans, Goliáš, Churáčková, nepublikovaná data). To v rámci nepřesnosti stanovení odpovídá datování metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

Model použitý pro výpočet stáří (uzavřený izotopický systém) je v případě datovaných vzorků přinejmenším diskutabilní. Všechny vzorky byly odebrány jako "mokrý" a byly tedy zřejmě po celou dobu v kontaktu s protékající vodou. Proces jejich aktivace tak mohl probíhat kontinuálně od času t_0 do současnosti, kdy zároveň vzniká dceřiné ^{230}Th , zatímco je materiál dotován novým uranem o konstantním (?) iniciálním poměru $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Tento dynamický model s otevřeným izotopickým systémem byl rozpracován ve spolupráci s doc. Josefem Ježkem CSc. (PřF UK), v době dokončení této DP však ještě nebyl plně aplikovatelný. Doufáme v jeho využití v budoucnosti. Podle charakteru ustavování radioaktivních rovnováh je zřejmé, že stáří vzorků vypočtené při otevřeném izotopickém systému bude vyšší než pro aplikovaný systém uzavřený. Vzorky tak mají pravděpodobně stáří vyšší a předložená vypočtená stáří představují ve skutečnosti stáří minimální.

Poměr izotopů uranu ve vzorcích vod byl stanovován právě pro zjištění iniciálního poměru $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ve vodách, jež by bylo možné použít pro výpočet stáří v podmínkách otevřeného izotopického systému.

Zajímavým statistickým zhodnocením dat je vyjádření závislosti proměnlivosti poměru $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ na celkové koncentraci uranu (hmotnostní aktivitě uranu) (Obr. 20). Zjevně s rostoucí koncentrací uranu

dochází ke snížení poměru $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ a tedy i snížení stáří studovaného materiálu. Uvažujeme-li o možnosti otevřeného systému, materiály s vyšší afinitou ke kumulaci precipitujícího uranu mohou být tímto dějem “omlazovány” ve vyšší míře než ty s afinitou nižší.



Obr. 20. Graf závislosti poměru $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ na hmotnostní aktivitě U [Bq/g].

Zdánlivě odlišné vzorky HMÚ-2 a vzorky z Bukového pramene BP1 a BP2 sdílí podobnou pozici v grafu “Proměnlivosti $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ v závislosti na celkové hmotnostní aktivitě U“. Podmínky průběhu aktivace mohou být na obou lokalitách podobné. V obou případech jsou materiály vystavené velmi dynamickému promývání vodou blízkých vývěrů.

Jiným případem jsou vzorky HMÚ6_1 a HMÚ6_2 jejichž hodnoty poměrů se blíží radioaktivní rovnováze. Na základě stanovených poměrů aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}=0,8608$ v případě HMÚ6_1 a $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}=0,8809$ pro HMÚ6_2 lze usuzovat, že tyto dva vzorky, pocházející z aktivního haldového materiálu šachtice uranového průzkumu na prameni Sv. Vojtěcha v Horní Malé Úpě, spíše představují aktivující materiál vod. V důsledku jevu alfa odrazu (recoil), typického pro ^{234}U , dochází k jeho nabohacení v aktivované vodě a úbytku v aktivujícím louženém materiálu. Proto se poměry aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ pohybují v hodnotách menších než 1 (Osmond a kol. 1983, Porcelli, Swarzenski 2003). Poměr $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}>1$ svědčí také o snižování aktivity ^{234}U v důsledku vyluhování, kdy thorium ^{230}Th takřikajíc zaostává ve vyrovnávání radioaktivní rovnováhy svým vlastním rozpadem a samo zůstává díky své nízké rozpustnosti vázáno ve struktuře studovaného materiálu. Tento jev aktivace vody a pokles poměru aktivity $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ popisuje ve své práci Chabauxe a kol. (2003).

Období této fáze rozpouštění a vymývání uranu by bylo s určitým zjednodušením možné stanovit na základě vztahu poklesu aktivity ^{234}U (14), kde současnou aktivitu ^{234}U představuje A_t a původní A_0 rovnou aktivitě ^{238}U , za předpokladu, že nově vznikající ^{234}U všechen vstupuje do loužícího fluida.

$$A_t = A_0 e^{-\lambda t} \quad (14)$$

U vzorku HMÚ6_2 tato doba vychází na 44770 let (+/- 3709 let). V případě HMÚ6_1 doba vymývání uranu odpovídá ještě vyššímu stáří 52880 let (+/- 5650let).

V práci Algara a kol (2003) nebo Eikenberga a kol. (2009) se zabývají ovlivněním systému $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ přínosem thoriumu ^{230}Th z detritického materiálu. Dokládají tak přítomností ^{232}Th a nízkým poměrem $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$. Významně ovlivněný systém detritickým ^{230}Th považují autoři Juliá a Bischoff (1991) za poměrů $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} < 10$. Aktivita vznikajícího ^{230}Th ve studovaném materiálu je za těchto a nižších hodnot tedy výrazně zatížena detritickým thoriem. Naopak při poměru $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} > 17$ uvádějí kontaminaci detritickým thoriem za zanedbatelnou a vzorky je tedy vhodné použít pro datování metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

Ve spektrech thoriové frakce analyzovaných vzorků této DP nebylo ^{232}Th (4012 keV) vůbec detekováno, resp. poměr aktivit vychází $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} > 17$. Tudíž vliv kontaminace ^{230}Th z detritického sedimentovaného materiálu nemusí být vůbec uvažován.

Přítomnost ^{232}Th a jeho produktu rozpadu ^{228}Th by také kolidovala při alfa spektrometrickém stanovení aktivity s užívaným vnitřním standardem $^{232}\text{U}/^{228}\text{Th}$, jak zmiňují ve své práci Sanchez a Tomé (1990).

Poměry aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} > 1$ měřených vzorků vod radioaktivních minerálních pramenů odpovídají obvyklým hodnotám poměrů měřeným jinými autory, např. Chabauxem (2003). Ke zvýšení poměru dochází v důsledku alfa odrazu ^{234}U , fyzickému posunu zpětným rázem v krystalické mříži hostitelské minerální fáze. Nově vzniklý uran ^{234}U ztrácí elektrony ve valenční slupce elektronového obalu a stabilizuje se v podobě snadněji loužitelného šestimocného kationtu uranu (Chabaux a kol. 2003). V případě vzorku vody Bukového pramene se hodnota poměru $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1,0747$ s nepřesností stanovení 0,1802 (2 sigma) může recentně pohybovat v hodnotách velmi blízkých jedné. Nasvědčovaly by tomu i relativně vysoké oxidační vlastnosti vyvěrající vody s hodnotou redoxního potenciálu $E_h = 261$ mV (Goliáš 2007). Během aktivace vody tedy dochází k selektivnímu nabohacení vody izotopem ^{234}U , i když znatelně méně než ve vodách na prameni Sv. Vojtěch. V tomto případě může hrát roli i čas, tedy doba, po kterou je primární akumulace uranu loužena oxidačními podzemními vodami (Osmond a kol. 1983). Uran je tedy loužen jako oxidovaný šestivalentní nezávisle na svém nukleonovém čísle.

Do naměřených spekter Aqua-BP a Aqua-HMÚ-1 významně proniklo polonium ^{210}Po ($^{210}\text{Po}/\text{U} \gg 1$). To vzniká jako dlouhodobý radioaktivní depozit po rozpadu ^{222}Rn , kterého vody obsahují velké množství a pravděpodobně také koprecipituje s uranem na hydroxidech Fe (vody zmíněných pramenů jsou radonem velmi bohaté). V případě ověřování účinnosti procesu zachycení uranu hydroxidy Fe vnitřním

standardem $^{232}\text{U}/^{228}\text{U}$ by ^{210}Po (5303 keV) by kolidovalo s izotopem ^{232}U (5320 keV). Pro potřeby alfa spektrometrického měření se jeví jako vhodné řešení intenzivní tavení vzorku, kdy polonium o teplotě varu 962°C vytěká (Durrance 1986).

Účinnost koprecipitace uranu s hydroxidy Fe^{III} nebyla po neúspěšném stanovení aktivit izotopů uranu ve vzorcích vod s přidavkem vnitřního standardu $^{232}\text{U}/^{228}\text{Th}$ zjištěna. Důvodně ale očekáváme účinnost zachycení uranu nízkou, neboť CO_2 s uranem ve zpracovávaném vzorku i po sražení hydroxidů Fe^{III} může tvořit rozpustné uranyl-karbonátové komplexy. Z technických důvodů bylo totiž od odstranění CO_2 vařením podle postupu Burnetta a kol. (1989) upuštěno.

9. ZÁVĚR

Přes velmi náročný proces přípravy vzorků pro samotné alfa spektrometrické měření, kdy zvláště chemická separace frakcí uranu a thoria představovala časově a technicky náročný úkol spojený s mnoha úskalími, se podařilo získat mnohá cenná data.

Na vzorcích vod a pevných materiálů, které jsou v kontaktu s pramenní vodou, odebraných na dvou lokalitách Krkonoš, prameništi Svatý Vojtěch u Horní Malé Úpy a Bukovém prameni v Těsném dole u Janských Lázní, které patří v rámci České republiky k jednomu z nejvýznamnějších výskytů vývěrů radioaktivních minerálních vod, byla provedena úspěšně měření aktivit zájmových izotopů ^{238}U , ^{234}U a ^{230}Th . Pro následné zhodnocení byly jejich aktivity vyjadřovány vzájemnými poměry $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ a $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

Na obou lokalitách byly potvrzeny materiály aktivované protékající pramenní vodou. V případě dvou vzorků HMÚ6_1 a HMÚ6_2 se naopak jednalo o zdrojové materiály aktivace, které samy dotují podle zjištěných izotopických poměrů vodu izotopy uranu a také radonem. U deseti vhodných vzorků, které vykazovaly poměry $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ menší než 1, bylo přistoupeno k radiometrickému datování metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ pro uzavřený izotopický systém. Tyto datované pevné aktivované materiály byly rozpoznány jako relativně mladé v rozmezí 650 – 2660 let.

Z charakteru prostředí obou lokalit a daných podmínek vzniku vzorků lze předpokládat, že aktivované materiály představují spíše otevřený izotopický systém, kdy je materiál soustavně doplňován novým uranem, který pak podléhá rozpadu na ^{230}Th . Stáří by za této situace vycházela vyšší. Stáří vypočítaná pro uzavřený izotopický systém tedy odpovídají minimální době aktivace studovaných materiálů.

Stanovené poměry $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ větší než 1 ve vodách hovoří o tom, že vody zkoumaných pramenů představují typickou zónu výnosu z (hypotetického) primárního či šířeji chápáno geologicky staršího nahromadění uranu.

Tato práce představuje první pokus o datování doby existence těchto významných zdrojů léčivých radioaktivních minerálních vod v krystaliniku Českého masivu. Získané poznatky mohou posloužit pro

účely ďalšieho bádání nejen v oblasti radioanalytiky a geochronologie, ale i hydrogeologie při porozumění dějů hydrogeologických systémů.

10. LITERATURA

- Andersson P. S., Smoak J. M., Porcelli D., Swarzenski P. W. 2003: The Behavior of U- and Th-series nuclides in the Estuarine Environment, In: Uranium-Series Geochemistry. Ed: Bourdon B., Henderson G.M., Lundstrom C.C., Turner S.P. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 52. The Mineralogical Society of America, Washington DC. str. 577-606
- ASHLAND DEUTSCHLAND GmbH. Product Description PRAESTOL® 2540 TR, 2006. http://www.lidorr.com/_Uploads/dbsAttachedFiles/2540TRFDA.pdf 22.8.2016
- Bischoff J.L., Julià R., 1991. Radiometric dating of Quaternary deposits and the Hominid mandible of Lake Banyolas, Spain. *Journal of Archaeological Science*, 18: 707-722
- Bourdon B., Turner S., Henderson G.M., Lundstrom C.C., 2003: Introduction to U-series Geochemistry. In: Uranium-Series Geochemistry. Ed: Bourdon B., Henderson G.M., Lundstrom C.C., Turner S.P. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 52. The Mineralogical Society of America, Washington DC. str. 1-21
- Brennecke G. A., Borg L. E., Hutcheon I. D., Sharp M. A., Anbar A. D., 2010. Natural variations in uranium isotope ratios of uranium ore concentrates: Understanding the $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ fractionation mechanism. *Earth and Planetary Science Letters*, 291(1-4): 228-233.
- Bruno J., Duro L., Figuerola E., Pablo J., 1995. Experimental study and modeling of the $\text{U}^{\text{VI}}/\text{Fe}(\text{OH})_3$ surface precipitation/coprecipitation equilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 4113-4123
- Burnett W. C., Cowart J. B., Harada K., LaRock P.A. 1989. Polonium in Florida groundwater and its possible relationship to the sulfur cycle and bacteria. *Geochim Cosmochim Acta*, 53: 143-150
- Burns C.P., Finch R., 1999. Uranium: *Mineralogy, geochemistry and the environment*. Reviews in Mineralogy 38, Mineralogical society of Amerika, 680 str.
- Durrance E.M., Horwood E., 1986. *Radioaktivita v geologii - principy a aplikace*. Market Cross House, Chichester, 441 str.
- Eggins S., Grün R., Sambridge M., 2012. U-series dating of bone in an open system: The diffusion-adsorption-decay model. *Quaternary Geochronology*, 9: 42-53
- Eikenberg J., Gökten E., Temiz U., 2009. U/Th dating of fissure ridge travertines from the Kirsehir region (Central Anatolia Turkey): structural relations and implications for the Neotectonic development of the Anatolian block. *Geodinamica Acta*, 22/4: 201-213
- Feigl M., 2003. *Aplikace nové metody pro alfa spektrometrické stanovení obsahu a izotopického složení uranu v hutných struskách, uranem barvených sklech a produktem jejich alterace*. MS diplomová práce, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK, Praha, 44 str., 7 příl.
- Galloay R.B., Liritzis Y., 1982. The $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ disequilibrium dating of cave travertines, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Vol. 201: 507-510
- Goldstein S. L., Speed R C., Spiegelman M. W., Thompson W. G., 2003. An open-system model for U-series age determinations of fossil corals. *Earth and Planetary Science Letter*, 210: 365-381
- Goliáš V., 2007. Vývěry léčivých radioaktivních vod v Janských Lázních – Těsném dole. In: Štursa J. a Knapik R. (ed) *Geoekologické problémy Krkonoš. Opera Corcontica*, Vol. 44, Svoboda n. Úpou, str. 161-169

Goliáš V., Dohnal J., Jáně Z., Lipanský T., Mišta W., Mokrá Z., Nowakowski R., Przylibski T. A., Šimon J., Tejnecký V., Vávrová J., 2010. Prameny radioaktivních minerálních vod na území Kowary - Horní Malá Úpa. *Opera Corcontica*, Vol. 47, Svoboda n. Úpou, str. 75–90

Hegner E, Jaeckel P, Kröner A., Opletal M., 2001: Single zircon ages and whole-rock Nd isotopic systematics of early Palaeozoic granitoid gneisses from Czech and Polish Sudetes (Jizerské hory, Krkonoše Mountains and Orlice-Sněžník Complex), *Int. J. Earth Sciences*, 90: 304–324

Henderson G. M., O'nions R. K., 1995. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratios in quaternary planktonic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(22): 4685–4694

Hoffman D., Scholz D., 2008. $^{230}\text{Th}/\text{U}$ dating of fossil corals and speleothems. *Eiszeitalter und Gegenwart Quaternary Science Journal*, 57/1–2: 52–76

Horwitz P.E., 1993. New Chromatographic Materials for Determinations of Actinides, Strontium, and Technetium in Environmental, Bioassay and Nuclear Waste Samples. *Chemistry Division, Argonne National Laboratory, Argonne IL*.

Cháb J., Breiter K., Fatka O., Hladil J., Kalvoda J., Šimůnek Z., Štorch P., Vašíček Z., Zajíc J., Zapletal J., 2008. *Stručná geologie základu Českého masivu a jeho karbonského a permského pokryvu*. Česká geologická služba, Praha, 283 str.

Chabaux F., Riotte J. and Dequincey O., 2003. U-Th-Ra Fractionation During Weathering and River Transport.. In: Uranium-Series Geochemistry. Ed: Bourdon B., Henderson G.M., Lundstrom C.C., Turner S.P. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 52. The Mineralogical Society of America, Washington DC. str. 533-576

Chlupáč I., Brzobohatý R., Kovanda J., Stráník Z., 2002. *Geologická minulost České republiky*. Academia, Praha, 436 str.

Jarka P., 2007. *Uran-polymetalická mineralizace Jánské žíly, Příbram-Březové Hory, ČR: Alfa-spektrometrické stanovení radionuklidů*. MS diplomová práce, ÚGMNZ PŘF UK, Praha, 45 str., 4 příl.

John J., Motl A., Ndiaye L., Němec M., Špendlíková I., Šebesta F., 2013. Comparison of uranium extraction from model fresh water on TiO-PAN and NaTiO-PAN composite absorbers. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 298: 2057–2063

Kigoshi K., 1971. Alpha-recoil thorium-234: dissolution into water and the uranium-234/uranium-238 disequilibrium in nature. *Science* 173: 47-48.

Konopásek J., Břízová E., Burda J., Ďuriš M., Jeřábek P., Krupička J., Lysenko V., Malec J., Opletal M., Rajchl M., Rambousek P., Skácelová D., Skácelová Z., Vymazalová A., Žáčková E., 2006: *Vysvětlivky k základním geologickým mapám ČR 1 : 25 000 03-421 HORNÍ MARŠOV a 03-243, 03-244 HORNÍ MALÁ ÚPA*. Česká Geologická Služba. 86 str.

Majer V., 1981. *Základy jaderné chemie*, SNTL, Praha, 612 str.

Markov I., Savolis V., Knjazev A. & Gromkov L. 1953: *Otčet o geologo-razvjedočnyh rabotach po chozjajstvu Jachymovskich rudnikov za 1952 god*. MS. Archiv DIAMO.

Maxwell S.L., III, 1998. Rapid Actinide-Separations Methods. *Radioactivity & Radiochemistry*, Vol. 8: 36-44

Osmond J.I., Cowart J.B., Ivanovich M., 1983. Uranium Isotopic Disequilibrium in Ground Water as an Indicator of Anomalies. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 34(1): 283-308.

Porcelli D., Swarzenski P. W. 2003: The Behavior of U- and Th-series Nuclides in Groundwater, In: Uranium-Series Geochemistry. Ed: Bourdon B., Henderson G.M., Lundstrom C.C., Turner S.P. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 52. The Mineralogical Society of America, Washington DC. str. 318-361

Richards D.A., Dorale J.A., 2003. Uranium-series Chronology and Environmental Applications of Speleothems. In: Uranium-Series Geochemistry. Ed: Bourdon B., Henderson G.M., Lundstrom C.C., Turner S.P. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 52. The Mineralogical Society of America, Washington DC. str. 407-460

Sánchez A. M., Tomb F. V., 1990. Improvement of the simple method of analysing alpha spectra of natural uranium samples spiked with ^{232}U . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, A295: 450-452

Shotyk W., 1988. Review of the inorganic geochemistry of peat and peatland waters. *Earth-Science Reviews*, 25: 95-176

Vylita T., Žák K., Cílek V., Hercman H., Mikšíková L., 2007. Evolution of hot-spring travertine accumulation in Karlovy Vary/Carlsbad (Czech Republic) and its significance for the evolution of Teplá valley and Ohře/Eger rift. *Zeitschrift für Geomorphologie*, Vol. 51: 427-442

Wahl W., 2003. *Radionuclide-Handbook for Laboratory Workers in Spectrometry, Radiation Protection and Medicine*. ISuS, Schliersee, 130 str.

Wedepohl K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim Cosmochim Acta*, 59(7): 1217-1239.

Zimák J., Zelenka J., Štelcl J., 2003. *Přirozená radioaktivita horninového prostředí v jeskyních Slovenské republiky*. Vydavatelství Univerzita Palackého, Olomouc. 82 str.